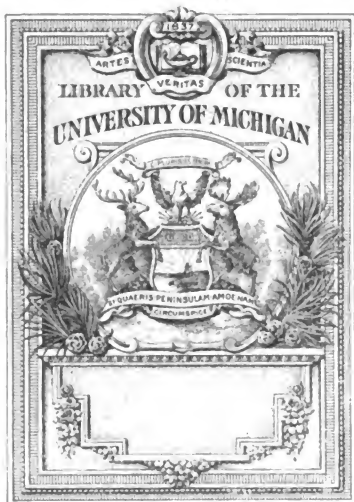


ANNALEN DER PHYSIK





on
1
.A613

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XVI.

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XVI.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ZWEI UND FÜNFZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

Inhalt.

Neue Folge. Band XVI.

Fünftes Heft.

	Seite
I. A. König. Ueber die Beziehungen zwischen der galvanischen Polarisation und der Oberflächenspannung des Quecksilbers	1
II. R. Colley. Ueber die in einem geschlossenen Stromkreise geleistete Arbeit äusserer Kräfte	39
III. W. Hallock. Ueber galvanische Polarisation und über das Smee'sche Element	56
IV. E. Ketteler. Theorie der circular und elliptisch polarisirenden Mittel	86
V. E. Albert. Ueber die Aenderung des Farbentones von Spectralfarben und Pigmenten bei abnehmender Lichtstärke	129
VI. A. Witkowski. Ueber den Einfluss der Deformation auf die electriche Leitungsfähigkeit	161
VII. A. Ritter. Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper	166

Geschlossen am 15. April 1882.

Sechstes Heft.

	Seite
I. J. Elster u. H. Geitel. Ueber die Electricität der Flamme	193
II. H. Brongersma. Ueber Doppelbrechung bei Glas und Schwefelkohlenstoff, hervorgerufen durch electricische Influenz	222
III. C. Dieterici. Ueber Messung kleiner electricischer Widerstände	234
IV. P. Silow. Notiz über schwach magnetische und diamagnetische Körper	247
V. G. Hüfner. Einige Versuche über Diffusion von Gasen durch den Hydrophan von Czernowitza	253
VI. W. Voigt. Allgemeine Formeln für die Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Krystallen durch die Beobachtung der Biegung und Drillung von Prismen	273
VII. P. Volkmann. Ueber die Molecularanziehung von Flüssigkeiten aufeinander	321
VIII. C. Pulfrich. Entgegnung auf die Abhandlung des Hrn. V. v. Lang: „Bestimmung der Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung“	335
IX. R. Schelske. Versuche über Farbenmischungen	349
X. F. Boas. Ein Beweis des Talbot'schen Satzes und Bemerkungen zu einigen aus demselben gezogenen Folgerungen .	359
XI. F. Kessler. Ueber den Ersatz eines centrirt Systems brechender Kugelflächen durch eine einzige dieser Art . .	362
XII. W. Holtz. Ueber singende Condensatoren	366
XIII. — Ueber gefärbte Funken und ihre Erzeugung durch innere und äussere Widerstände	367
XIV. K. L. Bauer. Bemerkungen über die Hervorbringung der Lichtenberg'schen Figuren	368

Geschlossen am 15. Mai 1882.

Siebentes Heft.

I. V. Steudel. Ueber Transpiration von Dämpfen (III. Abhandl.)	369
II. L. Meyer. Ueber Transpiration von Dämpfen (IV. Abhandl.)	394
III. W. Voigt. Allgemeine Formeln für die Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Krystallen durch die Beobachtung der Biegung und Drillung von Prismen	398

IV. W. Voigt. Volumen- und Winkeländerung krystallinischer Körper bei all- oder einseitigem Druck	416
V. E. Lommel. Zur Theorie des Lichts.	427
VI. H. Heine. Ueber die Absorption der Wärme durch Gase und eine darauf beruhende Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen Luft	441
VII. P. Volkmann. Zum absoluten Maasssystem	481
VIII. L. Sohncke. Ableitung des Grundgesetzes der Krystallographie aus der Theorie der Krystalstructure	489
IX. A. Walter. Ueber die molecular-kinetischen Gesetze der Verdampfungswärme und der specifischen Wärme der Körper in verschiedenen Aggregatformen	500
X. R. Clausius. Ueber die verschiedenen Maasssysteme zur Messung electricischer und magnetischer Grössen	529
XI. B. J. Goossens. Ueber die metallische galvanische Kette von Perry und Ayrton	551
XII. E. Auerbach. Das Waltenhofen'sche Phänomen und die Entmagnetisirung von Eisenkörpern	554
XIII. E. Narr. Zum Verhalten der Electricität in Gasen	558

Geschlossen am 1. Juni 1882.

Achtes Heft.

I. F. Braun. Ueber die Electricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Processe	561
II. V. Wietlisbach. Die Theorie des Mikrotelephons	594
III. F. Kohlrausch. Ueber Prismenbeobachtungen mit streifend einfallendem Licht und über eine Abänderung der Wollaston'schen Bestimmungsmethode für Lichtbrechungsverhältnisse	603
IV. — Ueber die Einstellung eines Objectes am Totalreflectometer	609
V. E. B. Hagen. Ueber die Spannung des gesättigten Quecksilberdampfes bei niederen Temperaturen	610
VI. L. Grossmann. Ueber die Bestimmung der inneren Reibungsconstanten von Gasen und Flüssigkeiten mittelst schwingender Scheiben	619

	<u>Seite</u>
VII. Th. S. Schmidt. Bestimmung der Reibung der Flüssigkeiten nach der Methode von Maxwell	633
VIII. H. Schröder. Untersuchungen über die Volumenconstitution flüssiger Verbindungen	660
IX. C. Rammelsberg. Ueber die Phosphate des Thalliums und Lithiums	694
X. — Ueber Kaliumdithalliumchlorid	709
XI. J. Elster u. H. Geitel. Ueber die Electricität der Flamme	711
Berichtigungen	712

Geschlossen am 1. Juli 1882.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. König, Fig. 1—10. — Hallock, Fig. 11—12.
Taf. II. Ketteler, Fig. 1—2. — Albert, Fig. 3—17.
Taf. III. Elster, Fig. 1—4. — Brongersma, Fig. 5. — Hüfner, Fig. 6—7.
Taf. IV. Heine, Fig. 1—10.
Taf. V. Hagen, Fig. 1—3. — Schmidt, Fig. 4.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVI.

I. *Ueber die Beziehungen zwischen der galvanischen
Polarisation und der Oberflächenspannung des
Quecksilbers;
von Arthur König.*

Mit eingeschalteten Bemerkungen von H. Helmholtz.

(Hierzu Taf. I Flg. 1–10.)

§ 1. Die von Thomas Young¹⁾, Laplace²⁾, Poisson³⁾ und Gauss⁴⁾ mathematisch begründete Theorie der zuerst von Leonardo da Vinci⁵⁾ beobachteten Capillarerscheinungen betrachtet die in Flüssigkeitsoberflächen auftretenden Kräfte als Functionen gewisser Constanten, welche nur abhängig seien von der Natur dieser Flüssigkeit, beziehungsweise der beiden sich in der gemeinsamen Oberfläche berührenden Flüssigkeiten. Beim Hindurchleiten eines galvanischen Stromes durch eine solche Trennungsfäche, speciell in dem Fall, wo diese einerseits von Quecksilber gebildet wurde, waren allerdings mehrfach Formänderungen derselben beobachtet

1) Th. Young, Phil. Trans. 1805. Mit Zusätzen abgedruckt in Th. Young, A course of lectures on natural philosophy and the mechanical arts. London 1807. 2. p. 649. Eine nicht mathematische Theorie der Capillaritätserscheinungen findet sich in demselben Werke. 1. p. 618.

2) Laplace, Oeuvres de Laplace. 4. p. 389 u. 462. Par. 1845.

3) Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire. Par. 1831.

4) Gauss, C. F. Gauss' Werke. 5. p. 29. Gött. 1867.

5) Die hierauf bezüglichen Aufzeichnungen Leon. da Vinci's finden sich in seinem Code atlantique genannten Manuscripte, welches in der Biblioteca Ambrosiana zu Mailand aufbewahrt wird. Vgl. Libri, Histoire des sciences mathématiques en Italie. 3. p. 35, 36 und 54. Par. 1840.

worden, und zwar von Henry¹⁾, Gerboin²⁾, Erman³⁾, Hellwig⁴⁾, Sérullas⁵⁾, Herschel⁶⁾, Pfaff⁷⁾, Runge⁸⁾, Nobili⁹⁾, Draper¹⁰⁾, Paalzow¹¹⁾, Gore¹²⁾ und Wright¹³⁾; aber man hatte niemals diese Thatsachen einer genaueren theoretischen Erörterung und kritischen Sichtung unterzogen. Erst durch die Versuche des Hrn. Lippmann¹⁴⁾ wurde nachgewiesen, dass auch der zwischen den beiden Flüssig-

1) W. Henry, Nicholson's Journ. 4. p. 223. 1801. Vgl. Gilb. Ann. 6. p. 369. 1800.

2) A. C. Gerboin, Ann. de chimie. 41. p. 196. an X (1801/2.) Vgl. Gilb. Ann. 11. p. 340. 1802.

3) P. Erman, Gilb. Ann. 32. p. 261. 1809. Vgl. eine auf diese Abhandlung bezügliche Bemerkung J. S. C. Schweigger's in Schweigg. Journ. 48. p. 324. 1826.

4) Vgl. die eben citirte Abhandl. von P. Erman.

5) G. S. Sérullas, Journ. de phys., de chim. et d'hist. natur. 91. p. 170. 1820. und 93. p. 115. 1821. — Ann. de chim. et de phys. (2) 34. p. 192. 1827.

6) J. F. W. Herschel, Phil. Trans. 1. p. 162. 1824. Vgl. Ann. of phil. 1824. p. 233. Schweigg. Journ. 42. p. 118. 1824 u. 44. p. 177. 1825. Pogg. Ann. 1. p. 351. 1824. Ann. de chim. et de phys. (2) 28. p. 280. 1825. — Edinb. Journ. of Sc. 1825 II. p. 193.. Vgl. Schweigg. Journ. 48. p. 246. 1826.

7) C. H. Pfaff, Schweigg. Journ. 48. p. 190. 1826. Vgl. eine diese Beobachtungen betreffende Bemerkung von J. S. C. Schweigger in Schweigg. Journ. 48. p. 249. 1826.

8) F. F. Runge, Pogg. Ann. 8. p. 107. 1826. Pogg. Ann. 15. p. 95. 1829. Pogg. Ann. 16. p. 304. 1829. Pogg. Ann. 17. p. 472. 1829.

9) L. Nobili, Bibl. univ. 35. p. 261. 1827. Vgl. Schweigg. Journ. 54. p. 40. 1828.

10) J. W. Draper, Phil. Mag. (3). 26. p. 185. 1845. Vgl. Pogg. Ann. 67. p. 284. 1846.

11) A. Paalzow, Pogg. Ann. 104. p. 413. 1858.

12) G. Gore, Proc. of the Roy. Soc. of Lond. 10. p. 235. 1859. — 11. p. 177. 1861. Vgl. Phil. Mag. (4). 22. p. 555. 1861. — Proc. of the Roy. Soc. of Lond. 11. p. 491. 1861. Vgl. Phil. Mag. (4). 24. p. 401. 1862. — Proc. of the Roy. Soc. of Lond. 11. p. 504. 1861. Vgl. Phil. Mag. (4). 24. p. 403. 1862.

13) T. S. Wright, Phil. Mag. (4). 19. p. 129. 1860.

14) G. Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 546. 1873. Vgl. Compt. rend. 76. p. 1407. 1873. — Ann. de chim. et de phys. (5). 5. p. 494. 1875. — (5). 12. p. 265. 1877. — Compt. rend. 85. p. 142. 1877. — Wied. Ann. 11. p. 316. 1880.

keiten bestehende Potentialunterschied von Einfluss auf die Grösse der Capillarconstante ist. Das allgemeine Interesse, welches diese Versuche und die sich an die erste sie betreffende Abhandlung anknüpfende Controverse zwischen Hrn. Lippmann und Hrn. Quincke¹⁾ hervorriefen, veranlasste Hrn. Geheimrath Helmholtz, nachdem er zuvor bereits einige diesen Gegenstand betreffende Vorarbeiten im hiesigen physikalischen Institute der Universität hatte vornehmen lassen, mich aufzufordern, die Lippmann'schen Resultate einer experimentellen Prüfung zu unterziehen und zugleich das Quecksilber nicht nur in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure, sondern auch in Berührung mit anderen Säuren sowie mit verschiedenen Salzlösungen zu polarisiren.

§ 2. Abweichend von den bisherigen Methoden zur Messung der Capillarconstanten des Quecksilbers, welche auf der Messung der Depression in Capillarröhren oder der Höhe ausgedehnter, auf horizontaler Unterlage liegender Tropfen beruhten, sollte es hier einmal versucht werden, die Oberflächenspannung durch Beobachtung der Krümmung an dem Scheitel eines Quecksilbertropfens oder vielmehr einer Capillarfläche, welche mit der oberen Hälfte eines freiliegenden Tropfens congruent ist, zu bestimmen. Hierbei war man unabhängig von der Adhäsion zwischen Quecksilber, Flüssigkeit und Glas, was um so günstiger, als bei früheren Messungen der Oberflächenspannung sich gerade diese Adhäsion sehr veränderlich gezeigt hatte und eine Fehlerquelle bildete.

Um nun solche Capillarflächen mit Leichtigkeit unter einer den galvanischen Strom leitenden Flüssigkeit herstellen zu können, wurde nach Angabe des Hrn. Geheimrath Helmholtz folgender Apparat angefertigt. Eine ungefähr 100 mm im Durchmesser haltende Glasschale *a* (Fig. 1) ist an ein U-förmig gebogenes Rohr *b* angeschmolzen, dessen zweiter Schenkel bei *c*, etwas höher als der obere Rand der Schale, rechtwinkelig umbiegt, und dann, nachdem er eine kurze Strecke horizontal verlaufen, wiederum U-förmige Gestalt

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 161. 1874.

erhält. An den zweiten kürzeren Schenkel dieses Theiles ist ein Gefäß *n* angeschmolzen, dessen Durchschnitt Fig. 2 in natürlicher Grösse zeigt. Der scharfe Rand *oo* (Fig. 2) bildet einen Kreis von 9,00 mm im Durchmesser und liegt ungefähr 15 mm tiefer als der obere Rand der Schale *a* (Fig. 1). Indem man *mm* (Fig. 2) mit einem planparallelen Glase bedeckt und hierauf eine Dosenlibelle setzt, kann man vermittelst der Schrauben, die an dem Gestell angebracht sind, welches den ganzen bisher beschriebenen Apparat trägt, dem Rande *oo* eine horizontale Stellung geben. Füllt man nun diesen Apparat mit Quecksilber, sodass in dem horizontalen Theile der Röhre bei *c* (Fig. 1) keine Luftblasen mehr vorhanden sind, und die Schale *a* fast völlig gefüllt ist, so tritt bei *d* das Quecksilber kuppelförmig hervor.

Der zweite U-förmige Theil war in das Gefäß *ee* eingesenkt, welches bis *f* mit einer der benutzten electrolytischen Flüssigkeiten gefüllt war.

Die Zuleitung der Electricität, welche die Polarisirung der Quecksilberkuppe bei *d* bewirkte, geschah durch einen bei *g* eingeschmolzenen Platindraht *i* und zwei Platinbleche *p*₋ und *p*₊, welche in die Flüssigkeit des Gefäßes *ee* eintauchten. Ueber die benutzte Stromverzweigung wird weiter unten Näheres angegeben.

Gerade über der Quecksilberkuppe war ein rechtwinkliges Prisma *h* mit einer horizontal gestellten Kathetenfläche in die Flüssigkeit eingesenkt. In einer Entfernung von 794 mm von der anderen verticalen Kathetenfläche des Prismas war parallel zu ihr eine quadratische mit weissem Papier überzogene Glastafel aufgestellt, deren Seitenlänge 257 mm betrug, und in deren Mitte eine runde Oeffnung von ungefähr 50 mm Durchmesser eingeschliffen war. Wenn man durch diese Oeffnung nach dem oben erwähnten Prisma blickte, so sah man infolge der totalen Reflexion an der Hypotenusenfläche des Prismas und der Reflexion an der als Convexspiegel wirkenden Quecksilberkuppe ein aufrechtes verkleinertes Bild dieses weissen Schirmes. Vermittelst eines Ophthalmometers, welches unmittelbar hinter dieser Oeffnung, also da, wo wir uns soeben das Auge des Beobachters

dachten, aufgestellt war, konnte man dann die Grösse dieses Bildes messen. Diese Messungen wurden in einem dunklen Zimmer vorgenommen; nur der weisse Schirm war durch zwei kleine unmittelbar vor ihm stehende Lampen beleuchtet, deren Licht, soweit es nicht zu diesem Zwecke diente, in geeigneter Weise abgeblendet war. Das hierdurch entstehende helle, weisse Bild zeichnete sich auf einem völlig schwarzen Hintergrunde recht scharf ab. Dasselbe war, wie Fig. 3 zeigt, welche die beiden durch das Ophthalmometer hervorgebrachten Bilder im Zustande der Berührung darstellt, einigermassen verzerrt. Die schwach gekrümmten Seiten ermöglichten eine sehr scharfe Einstellung des Berührungsmomentes, so dass bei völliger Ruhe des Bodens, wie sie leider nur zu selten eintrat, mehrere Messungen desselben Bildes nur einen Unterschied von höchstens $\frac{1}{150}$ mm ergaben. Eine der Hauptschwierigkeiten, welche sich bei der Vornahme dieser Messungen einstellte, bestand nämlich darin, dass die Quecksilberkuppe trotz der Aufstellung des Apparates auf einem isolirten Pfeiler fast beständig infolge des Zitterns des Erdbodens in Bewegung begriffen war. Diese so störend einwirkenden Erschütterungen, welche eine deutliche Spiegelung in der Quecksilberkuppe meistens verhinderten, wurden veranlasst durch die für Beobachtungen der vorliegenden Art ungünstige Lage des hiesigen physikalischen Institutes in unmittelbarer Nähe zweier verkehrsreichen und nicht asphaltirten Strassen. Es gelang nur durch Vornahme der schliesslichen Messungen in später Abendstunde, wo wenigstens für Bruchtheile von Minuten keine Schwankungen zu bemerken waren, einigermassen genaue Resultate zu erzielen.

An Stelle des weissen quadratischen Schirmes wurde anfänglich der Abstand zweier mit Flachbrennern versehenen Lampen benutzt, welche mit der schmalen Seite der Flamme gegen das Prisma gekehrt waren. Bald zeigte sich jedoch, dass bei dieser Methode weniger genaue Messungen vorzunehmen waren, theils weil die durch das Ophthalmometer beobachteten Flammenbilder immer etwas astigmatisch waren, und theils weil die genaue Deckung zweier Flammenbilder

oder die genaue Lage eines Flammenbildes in der Mitte zweier anderen viel schwieriger einzustellen ist, als die Berührung zweier weissen, geeignet geformten Felder.

Es wurde auch einmal der Versuch gemacht, die Krümmung der Quecksilberkuppe in der Weise zu messen, dass man das Prisma wegnahm und ein Mikroskop senkrecht über ihr aufstellte. Ein kleines weisses quadratisches Papierblatt, durch welches das Objectiv in der Mitte hindurchgesteckt war, sollte als sich spiegelndes Object benutzt werden. Bald zeigte sich aber, dass zur Zeit der grössten Ruhe des Bodens, also am späten Abend, die passende Erleuchtung des weissen Blattes nicht zu bewerkstelligen war, und dass am Tage, wo eine solche Beleuchtung sich von selbst ergab, die fortwährend auf der Quecksilberkuppe hinziehenden Wellensysteme jede genaue Messung des Bildes unmöglich machten. Daher wurde diese Methode verlassen und zu der oben beschriebenen zurückgegangen.

In das Quecksilber der Schale *a* (Fig. 1) tauchte eine behufs ihrer Beschwerung mit Metallstücken gefüllte Glasflasche ein, welche vermittelt eines Flaschenzuges von dem hinter dem Ophthalmometer sitzenden Beobachter langsam gehoben und gesenkt werden konnte. Hierdurch war es möglich, die Quecksilberkuppe bei *d* (Fig. 1) mehr oder weniger hervorzutreiben, wobei sich ihre Krümmung am Scheitel und damit auch die Grösse des durch das Ophthalmometer gesehenen Bildes veränderte.

Ist die Kuppe nur sehr wenig herausgetrieben, so ist sie, wie Fig. 4 im Durchschnitt zeigt, ein Theil eines (ideellen) auf einer horizontalen Platte liegenden Quecksilbertropfens, dessen grösster Durchmesser bei *ab* zu denken ist, und es haben an dem scharfen Rande *oo* ihre Oberflächenelemente eine Neigung nach innen. Wird nun die Kuppe weiter hervorgedrängt, so wird *ab*, immer kleiner werdend, nach oben rücken und endlich in *oo* zu liegen kommen (Fig. 5). Es werden dann die Oberflächenelemente bei *oo* senkrecht stehen. Bei noch stärkerem Hervordrängen der Kuppe neigen sich die Oberflächenelemente bei *oo* nach aussen, und der grösste Durchmesser jenes (ideellen) Quecksilber-

tropfens wird (Fig. 6) bei ab liegen, also wieder grösser als oo sein. Das Minimum des Durchmessers tritt demnach ein, wenn die Oberflächenelemente bei oo senkrecht stehen, und zwar ist es gleich oo , bei unserem Apparate also gleich 9,00 mm.

Bezeichnen wir mit $2T$ den grössten Durchmesser eines frei auf einer horizontalen Platte liegenden Quecksilbertropfens und mit μ den Krümmungsradius an seinem Scheitel, so besteht nach Poisson¹⁾ bei solchen Tropfen, deren Durchmesser beträchtlich grösser ist als ihre Höhe — und das ist bei einem Tropfen von mindestens 9 mm Durchmesser der Fall —, die Gleichung:

$$\mu = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{a}{T+a(\sqrt{2}-1)}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a}\{T+a(\sqrt{2}-1)\}}$$

worin a eine positive Constante bezeichnet, über deren Bedeutung weiter unten noch Näheres ausgeführt werden wird. Differentiiren wird nach T , so erhalten wir:

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a}\{T+a(\sqrt{2}-1)\}} \cdot \sqrt{\frac{a}{T+a(\sqrt{2}-1)}} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{a} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T+a(\sqrt{2}-1)} \right\}.$$

Der Krümmungsradius μ wird also solange mit T wachsen, als:

$$\frac{\sqrt{2}}{a} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T+a(\sqrt{2}-1)} > 0$$

$$\text{oder } T + a\left(\frac{3}{2\sqrt{2}} - 1\right) > 0 \text{ oder } T + 0,06066 \cdot a > 0.$$

Da nun a und T positiv sind, so ist diese Bedingung immer erfüllt; es wird also mit einem Minimum von T auch ein Minimum von μ eintreten. Dass damit auch ein Minimum in der Grösse des von dem weissen quadratischen Schirme erzeugten Bildes verbunden ist, wird weiter unten nachgewiesen werden.

1) Poisson, Nouvelle theorie etc. p. 216.

§ 3. Gehen wir nun dazu über, den Zusammenhang zwischen der Bildgrösse und der Oberflächenspannung darzulegen. Es sei in Fig. 7 ein verticaler durch den Schwerpunkt gehender Durchschnitt eines auf einer horizontalen Platte liegenden Quecksilbertropfens dargestellt. Die z -Axe der Coordinaten sei die Gerade, welche senkrecht steht auf der durch den grössten Umfang jenes Tropfens gelegten Kreisfläche, und gehe durch den Mittelpunkt dieses Kreises. Oberhalb dieser Fläche seien die z -Werthe positiv gerechnet. Es bezeichne ferner t den Abstand irgend eines Punktes von der z -Axe, so dass wir also unter t cylindrische Coordinaten zu verstehen haben. Dann besteht für den mittleren Theil der Oberfläche des Tropfens die Gleichung¹⁾:

$$z = z_0 + \frac{a^2}{\pi \mu} \int_0^\pi \left\{ 1 - e^{\frac{t^2}{a^2} \cos \psi} \right\} d\psi,$$

worin z_0 den Werth von z in dem höchsten Punkte des Tropfens und μ , ebenso wie im vorigen Paragraphen, den Krümmungsradius an dieser Stelle bezeichnet. Aus der Ableitung dieser Gleichung geht hervor, dass sie bis zu demjenigen Werthe von t gültig ist, bei dem wir $(dz/dt)^3$ und $(dz/dt)^3 \cdot d^2z/dt^2$ nicht mehr gegen dz/dt vernachlässigen dürfen. Es kann nun von vornherein nicht entschieden werden, ob wir in der folgenden Anwendung innerhalb dieser Grenzen bleiben. Jedenfalls sind aber, da, wie die Messungen ergaben, nur Werthe von t benutzt wurden, die zwischen 0,5 und 0,8 mm liegen, während der Radius des Tropfens 4,5 mm betrug, wir also nur diejenigen Oberflächentheile zu beachten haben, welche der z -Axe verhältnissmässig nahe liegen, und für welche jene Differentialquotienten klein sind, zu der Annahme berechtigt, dass wir unter Voraussetzung der Gültigkeit dieser Gleichung numerische Werthe erhalten, welche wir als eine erste Annäherung betrachten können, und deren Grösse wir zur Prüfung unserer Voraussetzung benutzen dürfen. Eine solche am Schluss der Rechnung vorge-

1) Poisson, Nouvelle théorie etc. p. 213.

nommene Prüfung ergab nun, dass der grösste benutzte Werth von $(dz/dt)^3$ gleich 0,000 177, derjenige von $(dz/dt)^2 \cdot d^2z/dt^2$ gleich 0,000 001 54 war, während die in Betracht kommenden Werthe von dz/dt zwischen 0,05600 und 0,005 613 lagen. Hierdurch ist die Berechtigung der Anwendung unserer Formel für den vorliegenden Fall dargethan.

Ferner bezeichnet in der obigen Formel a^2 die später von Hrn. Quincke¹⁾ mit dem Namen „specifische Cohäsion“ belegte Capillaritätsconstante.²⁾

Es ist, um Irrthümer zu vermeiden, zu beachten, dass Beer³⁾ die Hälfte der specifischen Cohäsion ebenfalls mit a^2 bezeichnet, und dass diese Beer'sche Bezeichnung in manchen Abhandlungen benutzt wird. Die von Gauss⁴⁾ eingeführte Constante α^2 ist identisch mit diesem Beer'schen a^2 und hat auch wohl Beer veranlasst, von der Bezeichnung Poisson's abzuweichen.

Wir werden im Folgenden unter a^2 immer den Poisson'schen Werth verstehen und bemerken noch, dass zwischen unserem Werthe a^2 und der vielfach angegebenen Capillaritätsconstante α , die aber von der Gauss'schen Constante gleicher Bezeichnung zu unterscheiden ist, und über deren Definition weiter unten (in Anmerkung 2 zu diesem Paragraphen) Näheres zu finden ist, die Relation:

$$\alpha = \frac{1}{2} a^2 \cdot s$$

besteht, worin s die Differenz zwischen der Dichte des Quecksilbers und der Dichte der zweiten, das Quecksilber nach oben begrenzenden Flüssigkeit bezeichnet. Ist diese zweite Flüssigkeit die atmosphärische Luft, so kann man wegen der relativ geringen Dichte der letztern s gleich der Dichte des Quecksilbers setzen.

Kehren wir nun zu der von Poisson aufgestellten Gleichung:

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **135**. p. 646. 1868.

2) Die erste Einführung dieser Constante findet sich: Poisson, Nouvelle théorie etc. p. 108.

3) A. Beer, Einleitung in die mathemat. Theorie der Elasticität und Capillarität; von A. Giesen. p. 120. Leipzig 1869.

4) C. F. Gauss' Werke **5**. p. 55.

$$z = z_0 + \frac{a^2}{\pi\mu} \int_0^\pi \left\{ 1 - e^{\frac{t\sqrt{2}}{a} \cos \psi} \right\} d\psi$$

zurück. Machen wir unter dem Integralzeichen die Substitution:

$$e^{\frac{t\sqrt{2}}{a} \cos \psi} = 1 + \sqrt{2} \frac{t}{a} \cos \psi + \left(\frac{t}{a}\right)^2 \cos^2 \psi + \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{t}{a}\right)^3 \cos^3 \psi \\ + \frac{1}{6} \left(\frac{t}{a}\right)^4 \cos^4 \psi + \frac{\sqrt{2}}{30} \left(\frac{t}{a}\right)^5 \cos^5 \psi + \frac{1}{90} \left(\frac{t}{a}\right)^6 \cos^6 \psi + \dots,$$

wo wir uns auf diese Glieder beschränken dürfen, weil wir später nur mit kleinen Werthen von t zu rechnen haben, so erhalten wir:

$$z = z_0 - \frac{a^2}{\pi\mu} \int_0^\pi \left\{ \sqrt{2} \left(\frac{t}{a}\right) \cos \psi + \left(\frac{t}{a}\right)^2 \cos^2 \psi + \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{t}{a}\right)^3 \cos^3 \psi \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \left(\frac{t}{a}\right)^4 \cos^4 \psi + \frac{\sqrt{2}}{30} \left(\frac{t}{a}\right)^5 \cos^5 \psi + \frac{1}{90} \left(\frac{t}{a}\right)^6 \cos^6 \psi + \dots \right\} d\psi \\ = z - \frac{a^2}{\pi\mu} \left\{ \frac{1}{2} \pi \left(\frac{t}{a}\right)^2 + \frac{1}{16} \pi \left(\frac{t}{a}\right)^4 + \frac{1}{288} \pi \left(\frac{t}{a}\right)^6 + \dots \right\} \\ = z_0 - \frac{a^2}{\mu} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{t}{a}\right)^2 + \frac{1}{16} \left(\frac{t}{a}\right)^4 + \frac{1}{288} \left(\frac{t}{a}\right)^6 + \dots \right\}$$

Differentiiren wir nun nach t , so ergibt sich:

$$\frac{dz}{dt} = - \frac{a^2}{\mu} \left\{ \frac{t}{a^2} + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^4} + \frac{1}{48} \frac{t^5}{a^6} + \dots \right\} \\ = - \frac{1}{\mu} \left\{ t + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^2} + \frac{1}{48} \frac{t^5}{a^4} + \dots \right\},$$

und hieraus folgt:

$$(1) \quad u = - \frac{1}{\frac{dz}{dt}} \left\{ t + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^2} + \frac{1}{48} \frac{t^5}{a^4} + \dots \right\} \dots,$$

welche Formel wir später benutzen werden.

In Fig. 8 ist in AB ein Durchschnitt des oberen Theiles des in Fig. 2 in natürlicher Grösse dargestellten Gefässes in vergrössertem Maassstabe abgebildet. Die Curve $abcd$ stellt den Durchschnitt der durch die Oberfläche der aus ad heraustretenden Quecksilberkuppe dar. Es sei CD die Grenz-

fläche von Flüssigkeit und Glas, und EF die Grenzfläche von Glas und Luft. Ferner sei GJ ein Durchschnitt durch den früher erwähnten, als Spiegelobject benutzten quadratischen weissen Glasschirm. Die halbe Seitenlänge dieses Schirmes, also GI , wollen wir mit S bezeichnen.

Da die Theorie des Ophthalmometers es uns erlaubt, von den an der Quecksilberkuppe reflectirten Strahlen nur die parallel der Axe des Ophthalmometers zurückgeworfenen zu beachten, so können wir aus der Grösse des Bildes, die wir gleich $2t$ setzen wollen, den Einfalls- und Reflexionswinkel ϵ der von dem Rande des Schirmes ausgehenden und in das Ophthalmometer gelangenden Strahlen berechnen.

Die Linie $GKLB$ stelle einen von dem Rande des Schirmes auf die Quecksilberkuppe bei b auffallenden Lichtstrahl dar, der hier nach M so reflectirt wird, dass seine Richtung parallel der mit oH bezeichneten z -Axe wird, wobei zu beachten ist, dass letztere mit der Axe des hinter dem Schirme aufgestellten Ophthalmometers zusammenfällt. Es ist dann $HM = t$, d. h. gleich der halben Bildgrösse. In unserer schematischen Figur haben wir die in dem Prisma stattfindende totale Reflexion der Uebersichtlichkeit der Zeichnung halber nicht berücksichtigt und ferner auch nicht überall denselben Maassstab angewendet, so ist $ad = 9 \text{ mm} = 2T$ viel zu gross, und $fH = 794 \text{ mm} = w$, sowie $JG = 257 \text{ mm} = S$ viel zu klein im Verhältniss zu $ce = 22 \text{ mm} = u$ und $ef = 30 \text{ mm} = v$. Genau genommen ist u von der Krümmung der Curve $abcd$ abhängig, also variabel, aber die Aenderung ist so gering, dass wir sie nicht zu beachten brauchen. Bezeichnen wir mit n_1 den Brechungscoefficienten des zum Prisma verwendeten Glases und mit n_2 den der benutzten Flüssigkeit, so ergibt sich die Gleichung:

$$(2) \quad GM = S - t = u \cdot \operatorname{tg} 2\epsilon + v \cdot \frac{\frac{n_1 \sin 2\epsilon}{n_2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 2\epsilon}} + w \frac{n_2 \sin 2\epsilon}{\sqrt{1 - n_2^2 \sin^2 2\epsilon}}.$$

Die numerische Berechnung zeigte, dass alle beobachteten Werthe von t solche Werthe für $S - t$ ergaben, die

zwischen denjenigen Werthen lagen, welche man aus der letzten Gleichung erhielt, wenn man:

$$\varepsilon = 3^{\circ} 12' 15'' \quad \text{und} \quad \varepsilon = 3^{\circ} 12' 50'' \quad \text{setzte.}$$

Indem nun für einige dazwischen liegende Werthe von ε die Grösse t ausgerechnet wurde, konnte man durch Interpolation den Werth von ε für alle Werthe von t erhalten.

Andererseits ist aber, wie aus Fig. 8 hervorgeht:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = - \frac{dz}{dt},$$

so dass unsere früher abgeleitete Formel (1) nunmehr die Gestalt erhält:

$$(3) \quad \mu = \frac{1}{\operatorname{tg} \varepsilon} \left\{ t + \frac{t^3}{a^2} + \frac{t^5}{a^4} + \dots \right\}.$$

Mit Hülfe der erhaltenen Relationen ist es nun leicht, zunächst den noch rückständigen Nachweis zu führen, dass mit einem Minimum von μ auch ein Minimum der Bildgrösse eintreten muss. Da in Formel (2) alle Grössen, mit Ausnahme von t und ε , Constanten sind, so ist es leicht ersichtlich, dass mit abnehmendem t der Werth von $\operatorname{tg} 2\varepsilon$ wachsen muss, und umgekehrt. Es wird demnach das Minimum von t mit dem Maximum von $\operatorname{tg} \varepsilon$ zusammenfallen. Dann ergibt aber Formel (3), dass mit einem Minimum von t auch ein Minimum von μ verbunden ist.

Wenden wir uns nunmehr zur Darlegung, wie es möglich ist, aus der Bildgrösse mittelst der Formeln (2) und (3), zu denen wir noch die früher bereits benutzte:

$$(4) \quad \mu = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{a}{T+a(\sqrt{2}-1)}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a} \{T+a(\sqrt{2}-1)\}^2} \quad ^1)$$

hinzufügen, den Werth von a numerisch zu ermitteln.

Die Formel (4) benutzte ich zur Berechnung einer Tabelle für eine grosse Anzahl nahe zusammen liegender Werthe von μ , indem ich für a in kleinen, gleichen Intervallen fortschreitende Werthe einsetzte, welche das Gebiet

1) Es sei hier bemerkt, dass in der Abhandlung des Hrn. Quincke (Pogg. Ann. 105. p. 31. 1858) irrthümlich der Werth von $(1+\sqrt{2})/(4\sqrt{\pi}\sqrt{2})$ zu 2,634 statt zu 0,28634 angegeben ist.

umfassten, auf dem die schliesslich sich ergebenden Werthe dieser Constante zu erwarten waren. Die Intervalle waren so eng gewählt, dass ich durch lineare Interpolation die zwischenliegenden Werthe erhalten konnte.

War nun nach der Herstellung des Maximums der Krümmung die Grösse des Bildes, d. h. der Werth von $2t$ gemessen, so konnte man dadurch, dass man aus der mit Hülfe der Formel (2) berechneten und bereits erwähnten Tabelle den Werth für ε ermittelte und in Formel (3) das zweite und dritte Glied der Klammer zunächst vernachlässigte, was gestattet ist, weil t beständig sehr klein gegen a , also:

$$\mu = \frac{t}{\operatorname{tg} \varepsilon}$$

setzte, einen Näherungswerth für μ finden. Aus der mit Hülfe der Formel (4) berechneten Tabelle ergab sich dann ein Werth für a . Mit dieser ersten Annäherung erhielt man nun, da jetzt die Formel (3) vollständig benutzt werden konnte, bei nochmaliger Ausführung der obigen Rechnung eine zweite Annäherung für a , welche wieder dazu diente, eine dritte, vierte u. s. w. Annäherung zu gewinnen.

Bei den kleineren Werthen von t ergab bereits die vierte Annäherung von a einen Werth, der bis zu der durch die Genauigkeit der ophthalmometrischen Messung bedingten Anzahl von brauchbaren Decimalstellen völlig richtig war. Bei grösseren Werthen von t hingegen musste die Rechnung weit öfter durchgeführt werden.

Anmerkung 1. Entfernt man das Gefäss ee (Fig. 1) und benutzt statt des Quecksilbers eine das Glas benetzende Flüssigkeit zur Füllung des Gefässes $abcd$, so kann man bei d , indem man die Flüssigkeit erst bis über den Rand treibt und dadurch diesen vollständig benetzt, durch Herabsinkenlassen derselben eine concave Capillarfläche erzeugen, auf welche die früher abgeleiteten Formeln sich mit einigen erforderlichen Abänderungen auch anwenden lassen, um die in ihr wirkende Oberflächenspannung zu bestimmen.

Einige mit Wasser, Aether und Chloroform ausgeführte Versuche lieferten Werthe, welche einigermassen mit den anderweitig für diese Flüssigkeiten erhaltenen übereinstimm-

ten. Da diese Bestimmungen jedoch ausserhalb des **Rah-**mens der vorliegenden Untersuchung lagen, so konnte **zur** Auffindung der für bessere Resultate etwa erforderlichen Abänderungen der experimentellen Ausführung keine **Zeit** verwendet werden.

Versuche mit möglichst absolutem Alkohol ergaben Werthe, die ungefähr in der Mitte zwischen den durch **die** bisherigen Messungen für Alkohol und Wasser gefundenen lagen. Eine Erklärung für dieses Resultat scheint mir **darin** zu liegen, dass die minimale Oberflächenschicht, welche **bei** den Capillarkräften allein zu beachten ist, innerhalb der wenigen Minuten, welche bis zur ersten ophthalmometrischen Messung nothwendigerweise vergingen, durch Verdunsten wohl bereits einen beträchtlichen Theil des Alkohols verloren hatte. Bei den Messungen in Capillarröhren wird durch die Erschwerung der Diffusion zwischen Alkoholdampf und Luft bald die oberflächliche Schicht von gesättigtem Dampfe begrenzt sein, worauf dann die Diffusion in der Flüssigkeit den Concentrationsunterschied ausgleicht und absoluten Alkohol nach oben schafft. Bei meinen Messungen konnte eben die Diffusion in der Flüssigkeit, so lange nicht durch die Verdunstung eine gewisse Vergrösserung des specifischen Gewichtes, also ein gewisser Procentgehalt an Wasser in der Oberfläche eingetreten war, die verdunstete Alkoholmenge nicht ersetzen.

Anmerkung 2. Der Oberflächendruck einer Flüssigkeit, der, wenn wir mit L eine Länge, mit T eine Zeit und mit M eine Masse bezeichnen, die Dimension $ML^{-1}T^{-2}$ hat, da er gleich einer Kraft dividirt durch eine Fläche, ist gleich:

$$N + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right),$$

wo ρ_1 und ρ_2 die Hauptkrümmungsradien der Fläche an der betreffenden Stelle bezeichnen. Der erste Theil N , der bei unendlich grossen Krümmungsradien d. h. bei einer ebenen Oberfläche allein bestehen bleibt, wird häufig kurzweg als Normaldruck bezeichnet, während sich für den zweiten Theil $(H/2)(1/\rho_1 + 1/\rho_2)$ kein besonderer Name eingebürgert hat.

Zwar legen ihm Herwig¹⁾ und Wüllner²⁾ den Namen „Oberflächenspannung“ bei, was aber ungeeignet ist, da die Grösse $H/2$ bereits diesen Namen trägt, und eine Flächen-
spannung gleich einer Kraft dividirt durch eine Länge ist, also die Dimension MT^{-2} hat, während wir hier doch, wie bereits erwähnt, eine Grösse von der Dimension $ML^{-1}T^{-2}$ haben. Es dürfte vielleicht die Bezeichnung „Spannungsdruck“ angebracht sein.

Die Grösse $H/2$, welche, wie oben schon gesagt, allgemein „Oberflächenspannung“ genannt wird, was auch mit den Dimensionsverhältnissen im Einklang steht, ist diejenige Constante, deren numerischer Werth meistens, so z. B. in den zahlreichen Quincke'schen Abhandlungen, unter der Bezeichnung α angegeben ist. Ferner ist das Product aus ihr und der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten gleich der potentiellen Energie der in der Berührungsfläche wirkenden Capillarkräfte, was auch hinsichtlich der Dimensionsverhältnisse zutrifft, da die Dimension dieses Productes, nämlich $MT^{-2} \cdot L^2$ gleich ist der Dimension des Ergals einer ponderomotorischen Kraft.

Zur Rechtfertigung unserer obigen gegen Hrn. Wüllner und Herwig gerichteten Bemerkung sei noch erwähnt, dass Maxwell³⁾ und Everett⁴⁾ Definitionen der Oberflächenspannung geben, die mit den obigen nach Grösse und Dimension völlig übereinstimmen.

Ausser der Oberflächenspannung wird häufig eine andere Capillaritätsconstante angegeben, nämlich die mit a^2 bezeichnete und „specifische Cohäsion“ genannte Grösse, über deren Unterscheidung von der Beer'schen Constante gleicher Bezeichnung oben bereits das Erforderliche gesagt ist. Nennen

1) Herwig, *Physikalische Begriffe und absolute Maasse*. p. 29. Leipzig 1880.

2) Wüllner, *Lehrbuch der Experimentalphysik*. 1. p. 264. Leipzig 1874. und an sämtlichen folgenden Stellen, wo er der Grösse $(H/2)(1/\rho_1 + 1/\rho_2)$ Erwähnung thut. Nur auf p. 266 sagte er einmal übereinstimmend mit unserer folgenden Darlegung, dass infolge der Oberflächenspannung ein Druck auf die Fläche wirke.

3) Maxwell, *Theory of heat*. p. 279—294. London 1875.

4) Everett, *Units and physical constants*. § 46. London 1879.

wir den bei ihr in Betracht kommenden Dichtigkeitsunterschied δ , der die Dimension ML^{-3} hat, so erhalten wir für die Dimension von a^2 :

$$\left(\dim \frac{H}{\delta} \right) = \frac{MT^{-2}}{ML^{-3}} = L^3 T^{-2}.$$

Es sei noch bemerkt, dass in den benutzten Formeln von Poisson a^2 in dem bisher üblichen Maasssystem ausgedrückt ist, worin unter Gewichten Schwerkkräfte statt Massen verstanden werden, und welches wir nach dem Vorgang von Herwig¹⁾ in den späteren Angaben als „conventionelles Maasssystem“ bezeichnen wollen.

§ 4. Die galvanischen Elemente, welche zur Herstellung der Polarisation an der Quecksilberkuppe benutzt wurden, und die meines Wissens, obgleich solche Elemente seit vielen Jahren im hiesigen physikalischen Institute verwandt werden und bereits mehrfach in Abhandlungen unter dem Namen „hohe Daniell“ erwähnt sind, noch nirgend beschrieben sind, hatten folgende Construction. Ein 40 cm hohes und 9 cm im Durchmesser haltendes cylindrisches Glasgefäss ist oben mit einem hölzernen Deckel versehen, in dessen Durchbohrung ein 6—8 cm langer Hohlcyylinder von Zink fest eingezwängt ist. Oben in diesen Hohlcyylinder ist ein durchbohrter Korkstopfen eingesetzt, durch den eine Glasröhre hindurchführt, welche fast bis auf den Boden des Gefässes reicht und in ihrem Inneren einen mehrere Millimeter dicken Kupferdraht enthält, der unten zu einer grossen, flachen Spirale aufgewunden ist, die auf Kupfersulfatkrystallen liegt, welche den Boden des Gefässes anfänglich einige Centimeter hoch bedecken. Das Gefäss wird bis 1 cm unterhalb des Deckels mit verdünnter Schwefelsäure von $\frac{1}{3}\%$ Gehalt angefüllt. Ausser der erwähnten grossen Durchbohrung enthält der Deckel noch zwei kleinere Ausschnitte, von denen der eine zur Einführung eines Trichters dient, der mit seiner fein ausgezogenen Spitze einige Centimeter in das angesäuerte Wasser eintaucht. Der andere Ausschnitt wird benutzt, um einen Heber durchzulassen, der mit einem Schen-

1) Herwig, Physikalische Begriffe u. s. w. p. 18.

kel bis zur halben Höhe des Gefässes in die Flüssigkeit eingesenkt ist, und dessen anderer Schenkel mit einer Biegung nach oben in gleicher Höhe mit dem Niveau der Flüssigkeit endet. Die Kupfersulfatkrystalle lösen sich allmählich in der Flüssigkeit, und vermöge der Diffusion steigt die Lösung langsam in die Höhe. Täglich werden nun ungefähr 10 ccm eindrittelprocentiger Schwefelsäure durch den Trichter eingegossen, wodurch eine gleiche Menge Flüssigkeit vermittelt des Hebers aus der Mitte des Gefässes wieder abfließt. Hierdurch bilden sich nach einiger Zeit zwei scharf abgegrenzte Flüssigkeitsschichten, welche in ihrer Zusammensetzung unverändert bleiben und dadurch nach der Verbindung des Zinkcylinders mit dem oben aus der Glasröhre hervorragenden Theile des Kupferdrahtes einen (mit Ausnahme der ersten Tage nach dem Aufbau des Elementes) mehrere Monate hindurch fast völlig constanten Strom erzeugen.

Vermittelt derartiger Elemente wurde die Polarisation der Quecksilberkuppe nach einer von Hrn. Helmholtz¹⁾ zuerst benutzten Methode in folgender Weise bewirkt. Zwei solche Elemente, welche in der schematischen Fig. 9 durch *A* und *B* angedeutet werden, waren hintereinander geschaltet und die Poldrähte mit den Platinblechen p_- und p_+ , die mit den in Fig. 1 in gleicher Weise bezeichneten identisch sind und in die Flüssigkeit des Gefässes *ee* (Fig. 1) eintauchen, verbunden. Das eine *A* dieser Elemente hatte einen Widerstand von 1000 S.-E., der durch *ab* dargestellt ist, zur Nebenschliessung. Indem nun der in Fig. 1 sowohl wie in Fig. 9 mit *i* bezeichnete Zuleitungsdraht zur Quecksilberkuppe entweder bei *a* oder bei *b* oder bei einer der neun übrigen zwischen *a* und *b* im Abstände von je 100 Widerstandseinheiten befindlichen Klemmschrauben abgezweigt wurde, liessen sich bei dieser Anordnung elf verschiedene Polarisationszustände herstellen.

Ein in den Draht *i* eingeschaltetes Galvanometer zeigte,

1) H. Helmholtz, Berl. Monatsber. vom 11. März 1880 und Wied. Ann. 11. p. 737. 1880. und Wissensch. Abh. 1. p. 899. 1882.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

dass ihn bei keiner dieser Arten der Verzweigung, soweit sie innerhalb der weiter unten als zulässig erwähnten Grenzen der Polarisation lagen, ein beachtenswerther dauernder Strom durchfloss. Bei der Intensitätsmessung in den übrigen Zweigen dieses Stromnetzes konnte man daher die Leitung zu der Quecksilberkuppe unterbrechen und erhielt dadurch verhältnissmässig einfache Beziehungen.

Bezeichnen wir mit W den Widerstand von 1000 S.-E. in ab und mit w den Widerstand von 97 S.-E. des Elementes A , dessen electromotorische Kraft E heissen soll, ferner mit J die Intensität in der Leitung zwischen A und b , wenn die in Fig. 9 dargestellten Leitungen mit Ausnahme des Drahtes i alle geschlossen sind, und endlich mit J_0 die Intensität an derselben Stelle, wenn auch noch zwischen B und b die Leitung unterbrochen.

Es sei nun s_1 das Potential in a und s_2 das Potential in b , so bestehen die Relationen:

$$s_1 - s_2 = E - J \cdot w, \quad \text{und:} \quad E = J_0(w + W),$$

woraus folgt:
$$\frac{s_1 - s_2}{E} = 1 - \frac{J}{J_0} \cdot \frac{w}{w + W}.$$

Durch galvanometrische Messung ergab sich:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{74,4}{47,3},$$

sodass demnach:

$$\frac{s_1 - s_2}{E} = 1 - \frac{74,4}{47,3} \cdot \frac{97}{1000} = 0,86.$$

Da sich die electromotorische Kraft eines der benutzten Elemente nur unbedeutend von der eines gewöhnlichen Daniell'schen Elementes unterscheidet, so können wir die Potentialdifferenz zwischen a und b gleich 0,86 Dan. annehmen. Setzen wir nun das Potential in a , welches gleich ist demjenigen in der Platinkathode p_- gleich Null, so erhalten wir für das Potential in der Quecksilberkuppe bei den erwähnten elf Arten der Stromverzweigung, die entstehen, wenn wir den Abzweigungspunkt des Drahtes i von a nach b wandern lassen, die Werthe:

$$\begin{array}{cccccc} 0,00, & + 0,09, & + 0,17, & + 0,26, & + 0,34, & + 0,43, \\ + 0,52, & + 0,60, & + 0,69, & + 0,77, & + 0,86 \text{ Dan.} \end{array}$$

Um eine noch stärkere Polarisirung der Quecksilberkuppe mit Wasserstoff zu erzielen, als sie durch ihre Ladung auf das Potential 0 zu erzeugen war, schaltete ich in den Draht i , wie Fig. 10 in schematischer Weise zeigt, ein drittes Element C von gleicher Construction ein. Es ist dann ersichtlich, dass bei Benutzung jener elf verschiedenen Abzweigungsstellen i auf ab , bei a anfangend, in der Quecksilberkuppe die folgenden Potentialwerthe entstehen:

$-1,00, \quad -0,91, \quad -0,83, \quad -0,74, \quad -0,66, \quad -0,57,$
 $-0,48, \quad -0,40, \quad -0,31, \quad -0,23, \quad -0,14 \text{ Dan.}$

§ 5. Mit der im vorigen Paragraphen beschriebenen Methode liessen sich alle Polarisationszustände innerhalb der für die Versuche überhaupt zulässigen Grenzen herstellen. Letztere waren bedingt einerseits in einer zu starken Wasserstoffentwicklung an der Quecksilberkuppe und andererseits bei der Sauerstoff-, resp. Chlorpolarisation in einer Trübung durch Bildung von Quecksilberoxyd, resp. Quecksilberchlorid, da in beiden Fällen natürlich die Quecksilberkuppe nicht mehr zur Spiegelung benutzt werden konnte, und eine Bestimmung der Oberflächenspannung dadurch unmöglich wurde.

Das Quecksilber war, bevor es zur Füllung des oben beschriebenen Apparates benutzt wurde, frisch destillirt, und die zur Füllung des Gefässes ee (Fig. 1) verwendeten Flüssigkeiten wurden durch Verdünnen käuflicher Säuren oder Lösen und Filtriren käuflicher Salze hergestellt; nur das Mercuronitrat war durch Lösen von Quecksilber in Salpetersäure selbst dargestellt.

In den folgenden Tabellen ist in der ersten Spalte angegeben, wie gross das Potential in der Quecksilberkuppe ist, wenn wir es in der Platinkathode gleich Null annehmen. Der Werth der Oberflächenspannung ist in der zweiten Spalte in conventionellem Maasse und in der dritten Spalte in absolutem Maasse (C.-G.-S.-System) verzeichnet. Die vierte Spalte enthält die specifische Cohäsion, also den Werth der von Poisson mit a^2 bezeichneten Constante in conventionellem Maasse, und die fünfte Spalte end-

lich diese Constante nach absolutem Maasse (C.-G.-S.-System).

Die Tabelle I gibt die Mittelwerthe von sieben Versuchsreihen, welche aber so geringe Abweichungen untereinander zeigten, dass diese ohne Zweifel als von Beobachtungsfehlern herrührend zu erachten waren. Besonders sei noch bemerkt, dass das Maximum der Capillaritätsconstanten in sämmtlichen Versuchsreihen bei dem Potentialwerth $+0,09$ Dan. eintrat, und dass es keinen ersichtlichen Einfluss ausübte, ob man die Beobachtungsreihe mit den grössten oder mit den kleinsten Potentialwerthen in der Quecksilberkuppe begann und dann bis zum andern Ende schrittweise fortsetzte oder endlich, ob man die verschiedenen Potentialwerthe in ganz willkürlicher Reihenfolge herstellte und die Messungen vornahm.

Die übrigen Tabellen enthalten die aus je einer Versuchsreihe berechneten Resultate.

Eine grosse Anzahl von einzelnen Messungen, die gewöhnlich bei einer Temperatur von $+15^{\circ}$ C. gemacht wurden, wiederholte ich, nachdem sich das Beobachtungszimmer beträchtlich abgekühlt hatte, und ein in die Flüssigkeit des Gefässes *ee* (Fig. 1) eingesenktes Thermometer um $15-20^{\circ}$ C. gefallen war. Ein Einfluss dieser Temperaturerniedrigung war nicht bemerklich.

Tabelle I.

Quecksilber in $\frac{1}{10}$ procentiger Schwefelsäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	45,17 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	443,2 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,203 mm^2	70,68 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,09 „	45,76 „	449,0 „	7,299 „	71,61 „
+0,17 „	45,17 „	443,2 „	7,203 „	70,68 „
+0,26 „	44,81 „	439,6 „	7,146 „	70,12 „
+0,34 „	44,11 „	432,9 „	7,036 „	69,04 „
+0,43 „	43,56 „	427,5 „	6,948 „	68,18 „
+0,52 „	41,39 „	406,1 „	6,601 „	64,77 „
+0,60 „	39,49 „	387,5 „	6,298 „	61,80 „
+0,69 „	35,80 „	351,2 „	5,709 „	56,02 „
+0,77 „	32,46 „	318,5 „	5,177 „	50,80 „
+0,86 „	30,50 „	299,2 „	4,864 „	47,72 „

Tabelle II.

Quecksilber in einprocentiger Schwefelsäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	47,14 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	452,0 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,347 mm^2	72,09 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	47,25 "	463,7 "	7,536 "	73,95 "
+0,26 "	47,59 "	467,0 "	7,590 "	74,48 "
+0,34 "	46,18 "	453,1 "	7,365 "	72,27 "
+0,43 "	44,21 "	433,8 "	7,050 "	69,18 "
+0,52 "	43,75 "	429,2 "	6,977 "	68,46 "
+0,60 "	40,19 "	394,3 "	6,410 "	62,89 "
+0,69 "	37,62 "	369,1 "	6,000 "	58,87 "
+0,77 "	33,42 "	328,0 "	5,331 "	52,31 "
+0,86 "	32,21 "	316,1 "	5,137 "	50,41 "

Tabelle III.

Quecksilber in fünfprocentiger Schwefelsäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	47,58 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	466,9 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,607 mm^2	74,64 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	47,58 "	466,9 "	7,607 "	74,64 "
+0,17 "	47,81 "	469,1 "	7,644 "	75,00 "
+0,26 "	45,15 "	443,0 "	7,218 "	70,83 "
+0,43 "	44,77 "	439,3 "	7,157 "	70,23 "
+0,60 "	38,79 "	380,6 "	6,201 "	60,85 "
+0,77 "	31,97 "	313,7 "	5,111 "	50,15 "

Tabelle IV.

Quecksilber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure
(5 Proc. Gehalt an käuflicher Säure).

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	44,39 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	435,6 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,080 mm^2	69,47 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
-0,83 "	46,39 "	455,1 "	7,398 "	72,59 "
-0,66 "	46,49 "	456,2 "	7,415 "	72,76 "
-0,48 "	47,47 "	465,8 "	7,571 "	74,29 "
-0,31 "	48,04 "	471,3 "	7,661 "	75,17 "
-0,14 "	48,27 "	473,6 "	7,699 "	75,54 "
0,00 "	47,47 "	465,8 "	7,571 "	74,29 "
+0,17 "	46,71 "	458,3 "	7,449 "	73,10 "
+0,34 "	46,28 "	454,1 "	7,382 "	72,43 "
+0,52 "	42,78 "	419,7 "	6,822 "	66,94 "

Tabelle V.
Quecksilber in einprocentiger Salpetersäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
+0,09 Dan.	42,35 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	415,6 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	6,755 mm^2	66,28 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
+0,26 "	42,52 "	417,2 "	6,781 "	66,54 "
+0,43 "	41,23 "	404,6 "	6,576 "	64,53 "
+0,60 "	38,75 "	380,3 "	6,181 "	60,65 "
+0,69 "	37,50 "	368,0 "	5,981 "	58,69 "
+0,77 "	36,91 "	362,2 "	5,887 "	57,77 "
+0,86 "	32,93 "	323,2 "	5,253 "	51,54 "

Tabelle VI.
Quecksilber in fünfprocentiger Salpetersäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	33,03 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	324,1 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,281 mm^2	51,82 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	33,08 "	324,6 "	5,288 "	51,89 "
+0,17 "	33,08 "	324,6 "	5,288 "	51,89 "
+0,26 "	33,57 "	329,4 "	5,368 "	52,67 "
+0,43 "	34,23 "	335,9 "	5,473 "	53,70 "
+0,60 "	34,83 "	341,8 "	5,568 "	54,63 "
+0,69 "	34,73 "	340,8 "	5,552 "	54,48 "
+0,77 "	34,68 "	340,3 "	5,544 "	54,40 "

Tabelle VII.
Quecksilber in concentrirter Lösung von Magnesiumsulfat.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	29,57 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	290,2 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	4,812 mm^2	47,21 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
-0,91 "	31,48 "	308,9 "	5,124 "	50,27 "
-0,83 "	32,85 "	322,3 "	5,345 "	52,45 "
-0,74 "	34,93 "	342,8 "	5,684 "	55,77 "
-0,66 "	37,54 "	368,4 "	6,109 "	59,94 "
-0,57 "	39,60 "	388,6 "	6,444 "	63,24 "
-0,48 "	41,27 "	405,0 "	6,716 "	65,90 "
-0,40 "	43,89 "	430,7 "	7,142 "	70,08 "
-0,31 "	45,88 "	450,2 "	7,466 "	73,26 "
-0,23 "	46,97 "	460,9 "	7,643 "	75,00 "
-0,14 "	48,24 "	473,4 "	7,850 "	77,02 "

(Fortsetzung von Tabelle VII.)

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	51,63 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	506,6 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	8,402 mm ²	82,44 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	55,41 "	543,7 "	9,018 "	88,48 "
+0,17 "	54,23 "	532,1 "	8,825 "	86,60 "
+0,26 "	52,66 "	516,7 "	8,569 "	84,08 "
+0,34 "	52,06 "	510,8 "	8,472 "	83,13 "
+0,43 "	51,21 "	502,5 "	8,333 "	81,77 "
+0,52 "	49,47 "	485,4 "	8,050 "	78,99 "
+0,60 "	48,24 "	473,4 "	7,850 "	77,02 "
+0,69 "	43,70 "	429,0 "	7,111 "	69,77 "
+0,77 "	40,18 "	394,3 "	6,539 "	64,16 "
+0,86 "	38,83 "	381,0 "	6,320 "	62,01 "

Tabelle VIII.

Quecksilber in concentrirter Lösung von Natriumsulfat.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	32,97 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	323,5 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,331 mm ²	52,31 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
-0,91 "	35,85 "	351,8 "	5,797 "	56,88 "
-0,83 "	38,17 "	374,5 "	6,171 "	60,55 "
-0,74 "	39,02 "	382,9 "	6,309 "	61,90 "
-0,66 "	42,02 "	412,3 "	6,795 "	66,67 "
-0,57 "	44,17 "	433,4 "	7,142 "	70,08 "
-0,48 "	45,14 "	442,9 "	7,299 "	71,62 "
-0,40 "	45,76 "	449,0 "	7,398 "	72,59 "
-0,31 "	46,28 "	454,1 "	7,483 "	73,43 "
-0,23 "	46,50 "	456,3 "	7,518 "	73,77 "
-0,14 "	46,50 "	456,3 "	7,518 "	73,77 "
0,00 "	46,83 "	459,5 "	7,571 "	74,29 "
+0,09 "	47,38 "	464,9 "	7,661 "	75,17 "
+0,17 "	47,62 "	467,3 "	7,699 "	75,54 "
+0,26 "	47,50 "	466,1 "	7,680 "	75,36 "
+0,34 "	46,61 "	457,4 "	7,536 "	73,94 "
+0,43 "	44,54 "	437,0 "	7,202 "	70,67 "
+0,52 "	42,37 "	415,8 "	6,850 "	67,21 "
+0,60 "	39,16 "	384,3 "	6,331 "	62,12 "
+0,69 "	37,72 "	370,1 "	6,099 "	59,84 "
+0,77 "	36,58 "	358,9 "	5,915 "	58,04 "
+0,86 "	30,34 "	297,7 "	4,905 "	48,13 "

Tabelle IX.

Quecksilber in concentrirter Lösung von Natriumchlorid.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-0,57 Dan.	34,69 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	340,4 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,641 mm^2	55,35 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
-0,48 "	36,90 "	362,1 "	6,000 "	58,88 "
-0,40 "	39,42 "	386,8 "	6,410 "	62,89 "
-0,31 "	40,21 "	394,6 "	6,539 "	64,16 "
-0,23 "	44,02 "	432,0 "	7,157 "	70,23 "
-0,14 "	46,35 "	454,8 "	7,536 "	73,95 "
0,00 "	50,56 "	496,1 "	8,221 "	80,67 "
+0,09 "	50,70 "	497,5 "	8,243 "	80,88 "
+0,17 "	52,10 "	511,2 "	8,472 "	83,13 "
+0,26 "	52,10 "	511,2 "	8,472 "	83,13 "
+0,34 "	51,11 "	501,5 "	8,310 "	81,54 "
+0,43 "	51,11 "	501,5 "	8,310 "	81,54 "
+0,52 "	50,43 "	494,8 "	8,200 "	80,46 "
+0,60 "	49,77 "	488,4 "	8,093 "	79,41 "
+0,69 "	48,04 "	471,4 "	7,812 "	76,65 "
+0,77 "	45,81 "	449,5 "	7,449 "	73,10 "
+0,86 "	43,27 "	424,6 "	7,036 "	69,04 "

Tabelle X.

Quecksilber in concentrirter Lösung von Zinksulfat.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	48,36 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	474,7 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	8,030 mm^2	78,79 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
-0,83 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
-0,48 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
-0,31 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
-0,14 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
0,00 "	48,61 "	477,2 "	8,072 "	79,20 "
+0,17 "	48,99 "	480,9 "	8,135 "	79,82 "
+0,34 "	50,32 "	494,0 "	8,356 "	81,99 "
+0,52 "	48,61 "	477,2 "	8,072 "	79,20 "
+0,69 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
+0,86 "	45,28 "	444,5 "	7,518 "	73,77 "

Bei dem letzten der in Tabelle XI (p. 25) angeführten Polarisationszustände ist wahrscheinlich eine Aenderung in der Zusammensetzung der electrolytischen Flüssigkeit dadurch eingetreten, dass etwas Quecksilber in die Lösung übergegangen ist, da eine zweite Versuchsreihe die beträchtlich abweichenden Werthe der Tabelle XII lieferte.

Tabelle XI.

Quecksilber in frisch bereiteter Natronlauge vom spec. Gewicht 1,05.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	24,86 ^{mg} per mm	243,9 ^g sec ²	3,981 mm ²	39,06 ^{cm³} sec ²
-0,91 "	26,26 "	257,7 "	4,204 "	41,26 "
-0,83 "	27,99 "	274,7 "	4,483 "	43,99 "
-0,74 "	30,78 "	302,0 "	4,929 "	48,36 "
-0,66 "	33,70 "	330,7 "	5,397 "	52,96 "
-0,57 "	35,12 "	344,6 "	5,623 "	55,18 "
-0,48 "	37,12 "	370,1 "	6,040 "	59,26 "
-0,40 "	40,98 "	402,1 "	6,563 "	64,39 "
-0,31 "	42,35 "	415,6 "	6,781 "	66,54 "
-0,23 "	44,50 "	436,7 "	7,126 "	69,92 "
-0,14 "	47,28 "	463,9 "	7,571 "	74,29 "
0,00 "	51,49 "	505,2 "	8,243 "	80,88 "
+0,09 "	50,41 "	494,7 "	8,072 "	79,20 "
+0,17 "	50,41 "	494,7 "	8,072 "	79,20 "
+0,26 "	50,41 "	494,7 "	8,072 "	79,20 "
+0,34 "	50,02 "	490,8 "	8,010 "	78,60 "
+0,43 "	49,02 "	481,0 "	7,850 "	77,02 "
+0,52 "	47,96 "	470,6 "	7,680 "	75,36 "
+0,60 "	47,28 "	463,9 "	7,571 "	74,29 "
+0,69 "	46,28 "	453,6 "	7,408 "	72,64 "
+0,77 "	41,94 "	411,5 "	6,716 "	65,90 "

Tabelle XII.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	28,18 ^{mg} per mm	276,5 ^g sec ²	4,513 mm ²	44,29 ^{cm³} sec ²
-0,91 "	29,12 "	285,7 "	4,664 "	45,76 "
-0,83 "	29,98 "	294,2 "	4,801 "	47,10 "
-0,74 "	32,33 "	317,2 "	5,177 "	50,80 "
-0,66 "	33,94 "	333,0 "	5,435 "	53,33 "
-0,57 "	34,04 "	334,0 "	5,450 "	53,48 "
-0,48 "	36,03 "	353,5 "	5,770 "	56,62 "
-0,40 "	38,09 "	373,8 "	6,099 "	59,84 "
-0,31 "	40,03 "	392,8 "	6,410 "	62,89 "
-0,23 "	41,69 "	409,1 "	6,676 "	65,51 "
-0,14 "	43,48 "	426,7 "	6,963 "	68,32 "
0,00 "	44,21 "	433,8 "	7,080 "	69,47 "
+0,09 "	45,79 "	449,3 "	7,332 "	71,93 "
+0,17 "	47,39 "	465,0 "	7,589 "	74,47 "
+0,26 "	47,73 "	468,4 "	7,643 "	75,00 "
+0,43 "	45,79 "	449,3 "	7,332 "	71,93 "
+0,77 "	45,38 "	445,3 "	7,267 "	71,31 "
+0,86 "	44,99 "	441,5 "	7,204 "	70,69 "

Um nun zu erfahren, ob wirklich ein geringerer Gehalt der electrolytischen Flüssigkeit an Quecksilber solche Aenderungen hervorbringen könnte, liess ich den letzten der hier angegebenen Polarisationszustände 24 Stunden bestehen, wodurch sich eine braune blättrige Masse (HgO ?) in grosser Menge auf der Kuppe bildete. Nachdem ich sie entfernt, und, um eine frische Capillarfläche zu bilden, den oberen Theil des Quecksilbers weggeschleudert hatte, ergab eine in gleicher Weise wie die früheren ausgeführte Versuchsreihe Werthe für die Capillarconstanten, welche in gänzlich regelloser Folge bald zu-, bald abnahmen. Die äussersten Grenzen dieser Werthe waren:

	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
Minimum	35,03 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	343,7 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,609 mm^2	55,03 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
Maximum	42,52 „	417,2 „	6,809 „	66,81 „

§ 6. Sehen wir ab von der letzten Versuchsreihe in Natronlauge und einer, welche ich ausser den bereits erwähnten in einer sauren Lösung von Mercuronitrat machte, und die für alle Potentialwerthe in der Quecksilberkuppe gleiche Werthe der Capillarconstanten, nämlich:

Oberflächenspannung	{	in conv. Maasse	29,36 mg per mm
	{	in absol. Maasse	288,0 g/sec^2
Specifische Cohäsion	{	in conv. Maasse	4,682 mm^2
	{	in absol. Maasse	45,94 cm^3/sec^2

lieferte, so zeigen alle Versuchsreihen die übereinstimmende Erscheinung, dass in einem mittleren bei den verschiedenen Flüssigkeiten verschiedenen Polarisationszustände die Oberflächenspannung ein Maximum erreicht und von hier aus sowohl nach der Seite der positiveren wie negativeren Ladungen der Quecksilberkuppe hin mit der Entfernung von jenem mittleren Polarisationszustände kleiner werdende Werthe annimmt. Dass eine solche Abnahme der Capillarspannung durch starke negative Ladung des Quecksilbers hervorgerufen werden kann, zeigen schon einige Versuche von

Hrn. Quincke, in denen aber electromotorische Kräfte von vier bis zehn Grove angewendet waren, während bei meinen Versuchen nur electromotorische Kräfte von bedeutend geringerer Grösse benutzt wurden.

Bei der Versuchsreihe, die in einer concentrirten Lösung von Zinksulfat angestellt wurde, ergab sich, wie aus Tabelle X hervorgeht, dass die Oberflächenspannung vom Potentialwerth $-0,14$ Dan. bis zum Potentialwerth $-1,00$ Dan. einen constanten Werth behält. Nun besteht aber bei dem ersten dieser Polarisationszustände zwischen der Platinanode und der Quecksilberkuppe eine Differenz von 2 Dan., und nach den Versuchen des Hrn. Exner¹⁾ ist die zur Zersetzung von Zinksulfat zwischen Platinelectroden erforderliche electromotorische Kraft gleich 2,14 Dan. Eine vollständige Uebereinstimmung mit den Angaben des Hrn. Exner würde also erfordern, dass erst von dem Potentialwerthe $-0,28$ Dan. an die Oberflächenspannung constant geblieben wäre, wenn wir diese Erscheinung als eine Folge der Zersetzung des Zinksulfats ansehen. Da es immerhin möglich ist, dass die dem Potentialwerthe $-0,14$ Dan. entsprechenden Capillarconstanten sich um einen geringen, der Messung entgangenen Betrag von den dem Potentialwerthe $-0,31$ Dan. entsprechenden unterscheidet, so dürfte es im hohem Grade wahrscheinlich sein, dass das Constantwerden der Oberflächenspannung von der Anwesenheit electrolytisch ausgeschiedenen Zinkes verursacht war.

Um nun in Erfahrung zu bringen, wie gross die zur Zersetzung von Magnesium- und Natriumverbindungen erforderlichen electromotorischen Kräfte seien, ersetzte ich in einem Daniell'schen Elemente von der oben beschriebenen Form das Zink einmal durch Magnesium und ein anderesmal durch Natriumamalgam und bestimmte dann die electromotorischen Kräfte dieser Elemente. Ich fand dieselben gleich 1,53 Dan., resp. 3,77 Dan. Die electromotorische Kraft, welche zur Zersetzung von Magnesium-, resp. Natriumverbindungen erforderlich ist, ergibt sich demnach zu $2,14 + 0,53 = 2,67$ Dan., resp. $2,14 + 2,77 = 4,91$ Dan.

1) F. Exner, Wied. Ann. 6. p. 353. 1879.

Bei der Lösung von Magnesiumsulfat wäre es daher zu erwarten gewesen, dass von dem Potentialwerth $-2,67 + 1,86 = -0,81$ Dan. an Magnesium electrolytisch ausgeschieden worden wäre, und die Oberflächenspannung einen constanten Werth angenommen hätte. Letzteres ist nun, wie Tabelle VII zeigt, nicht der Fall, und eine Zersetzung des Magnesiumsulfats dürfte daher zweifelhaft sein.

Anstatt der Quecksilberkuppe, wie sie sich in dem Apparate bildete, brachte ich einmal bei derselben Methode der Stromverzweigungen einen kleinen auf einer Glasschale liegenden Quecksilbertropfen auf das Potential $-1,00$ Dan. und liess ihn 24 Stunden in diesem Zustande. Wäre eine Zersetzung des Magnesiumsulfats eingetreten, so hätte dieser Tropfen nachher, durch einen Draht mit einem anderen Tropfen frisch destillirten Quecksilbers leitend verbunden, während beide in dieselbe Flüssigkeit eingetaucht waren, in jenem Drahte einen galvanischen Strom erzeugen müssen, was aber selbst mit Hülfe eines sehr empfindlichen Galvanometers nicht nachzuweisen war.

Zu einer Zersetzung der Natriumverbindungen wäre eine Fortführung der Versuchsreihe bis zu einem Potentialwerthe von $-4,91 + 1,86 = -3,05$ Dan. erforderlich gewesen, was aber ausserhalb der durch die Beobachtungsmethode gegebenen Grenzen lag. Wir sind daher hier ebenso wie bei den übrigen Versuchsreihen (mit Ausnahme der in den Lösungen von Mercuronitrat und Zinksulfat, sowie vielleicht, wenn auch unwahrscheinlich, von Magnesiumsulfat) sicher, dass keine Zersetzung an der Quecksilberkuppe stattgefunden hat, und wir dem infolge der Polarisation an der Kuppe bestehenden Gleichgewichte zwischen molecularen und electrischen Kräften nahe waren.

Ueber die hierbei vorhandenen Zustände äussert sich Hr. Helmholtz¹⁾ in einem Berichte, den er über die Resultate der vorliegenden Untersuchung der hiesigen Kgl. Akademie der Wissenschaften vorlegte, wie folgt:

„Dem Potentialunterschiede, der dann noch zwischen

1) H. Helmholtz, Berl. Monatsber. vom 3. Nov. 1881. p. 945 und Wissensch. Abh. 1. p. 925. 1882.

mindestens einer der Electroden und der Flüssigkeit, meistens aber wohl zwischen beiden Electroden und der letzteren bestehen muss, wird an den Grenzflächen selbst eine electricische Doppelschicht entsprechen, wie eine solche sich nach den allgemeinen Sätzen der Electricitätsvertheilung ausbilden muss an jeder Fläche, an der ein Sprung im Werthe des Potentials stattfindet. Ich habe schon früher¹⁾ nachgewiesen, dass die Grösse der Potentialdifferenz P durch das Moment der Doppelschicht m gegeben ist, indem:

$$P = 4\pi m.$$

Unter Moment der Doppelschicht verstehe ich die Dichtigkeit der positiven Flächenbelegung multiplicirt mit dem Abstände von der negativen Flächenbelegung. Jede elementare Electricitätsmenge in einer solchen Doppelschicht wird abgestossen von den benachbarten gleichnamigen Mengen derselben Schicht, angezogen durch die entgegengesetzten der anderen Schicht. Da aber die Theile der eigenen Schicht näher sind als die gleich grossen der entgegengesetzten und näher den tangentialen Richtungen in der Fläche liegen, so wird die Abstossung in Richtung der Fläche die Anziehung überwiegen, und in jeder mit einer Doppelschicht belegten Fläche muss die electrostatische Kraft eine Dehnung der Fläche hervorzubringen streben. Wenn also die electricisirte Fläche eine capillare Contractionskraft von gewisser Grösse hat, so wird die mit einer Doppelschicht beladene Fläche eine Verminderung der capillaren Spannung zeigen müssen. Es wäre also unter diesen Umständen zu erwarten, dass die capillare Spannung der Fläche im unbeladenen Zustande ein Maximum sein müsste.“

Mannigfache Versuche von Herwig²⁾, der Quecksilbermengen, die als Tropfen auf Glasplatten lagen oder sich in engen Röhren befanden, mit dem Conductor einer Electricisirmaschine verband, zeigten, dass mit der Electricisirung jedesmal eine Verminderung der Oberflächenspannung auftrat. Es fand hier also auch eine Abstossung der gleichartig ge-

1) Helmholtz, Pogg. Ann. 89. p. 225—228. 1853. und Wissensch. Abh. 1. p. 488—491. 1882.

2) H. Herwig, Pogg. Ann. 159. p. 489. 1876.—Wied. Ann. 1. p. 73. 1873.

ladenen Theilchen in der Oberfläche statt, durch welche die Oberflächenspannung vermindert wurde.

In unmittelbarem Anschluss an das oben Citirte fährt dann Hr. Helmholtz in folgender Weise fort:

„Nun haben wir es bei den polarisirten Electrodenflächen allerdings mit einer viel complicirteren Anordnung zu thun, da die Electricität, welche im Electrolyten sich anhäuft, nach Faraday's Gesetz jedenfalls ponderable Ionen des Electrolyten mit herangeführt hat. Aber die eben angestellte Betrachtung lässt sich auch noch erheblich verallgemeinern auf einem Wege, der schon von Hrn. Lippmann eingeschlagen ist, wobei nur die Voraussetzung festgehalten zu werden braucht, dass die Kräfte, unter deren Einfluss die Grenzschichten sich bilden, conservative Kräfte seien, und die dabei eintretenden Aenderungen daher vollkommen reversibel. Das thatsächliche Vorhandensein der Reversibilität dieser Processe ist durch die Versuche von Hrn. Lippmann gleichzeitig grossentheils bestätigt worden. Für unseren Zweck lässt sich die bezeichnete Verallgemeinerung am einfachsten in folgender Form ausführen. Es sei ω die Flächenausdehnung der Berührungsfläche und ϵ das Quantum Electricität, was im Metall längs der Flächeneinheit angehäuft ist. Im Electrolyten wird der Menge $+\epsilon$ die Menge $-\epsilon$ gegenüber liegen müssen, und durch deren Heranfliessen werden äquivalente Quanta des Anion herangeführt und angehäuft sein. Unsere Annahme besteht also wesentlich darin, dass die Menge und Anordnung dieser ponderablen Molecüle, sowie die der entsprechenden electrischen Schichten im Metall nur abhängen von der auf jeder Flächeneinheit angesammelten Electricitätsmenge ϵ . Ist diese Annahme zulässig, so ist der physikalische Zustand der Fläche vollständig definirt, wenn die Grössen ω und ϵ für sie gegeben sind.“

„Um diesen Zustand der Fläche herzustellen oder zu verändern, wird eine gewisse Arbeit W aufgewendet werden müssen. Erstens wird die Fläche gegen den Einfluss ihrer capillaren Spannung gedehnt werden müssen. Nennen wir T die Kraft, mit welcher die Spannung der Fläche auf jede Längeneinheit ihrer Begrenzung wirkt, so ist bekanntlich

$T.d\omega$ die Arbeit, welche bei der Dehnung der Fläche ω auf $\omega + d\omega$ gegen die Capillarspannung zu leisten ist. Zweitens ist Arbeit nöthig, um neue Quanta Electricität der Doppelschicht zuzuführen. Soll in einen Leiter, dessen Potential (electrostatistisch gemessen) p , und dessen galvanische Constante k ist, ein neues Quantum Electricität dE eingeführt werden, so ist dazu die Arbeit $(p - k)dE$ nöthig. In unserem Falle ist im Metall $\epsilon\omega = E$ und $-\epsilon.\omega$ im Electrolyten. Die gesammte Arbeit dW für gleichzeitige Zunahme von ω um $d\omega$ und von E um dE ergibt sich also:

$$dW = T.d\omega + (p_m - p_f - k_m + k_f)d(\omega.\epsilon), \quad \text{oder:} \\ = [T + \epsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)]d\omega + \omega[p_m - p_f - k_m + k_f]d\epsilon.$$

Da unter der Voraussetzung conservativer Kräfte W eine Function nur von ω und ϵ sein muss, so folgt, dass:

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} [T + \epsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)] = \frac{\partial}{\partial \omega} [\omega(p_m - p_f - k_m + k_f)],$$

oder, wenn wir: $p_m - p_f = P$,

setzen und berücksichtigen, dass P nicht von ω und k_m , und k_f weder von ϵ noch von ω abhängig sind:

$$\frac{\partial T}{\partial \epsilon} + \epsilon \frac{\partial P}{\partial \epsilon} = 0.$$

Da T und P nur Functionen von ϵ sind, nicht von ω , so können wir auch schreiben:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = -\epsilon.^1)$$

Letztere Gleichung sagt aus, dass für einen Grenzwert von T die Dichtigkeit $\epsilon = 0$ sein müsse. Ausserdem zeigt diese Gleichung, dass der absolute Werth der angesammelten Electricität ϵ durch Messungen von T und P in absolutem Maasse gefunden werden kann.“

„Die Voraussetzung, dass es conservative Kräfte sind, die das Gleichgewicht an einer polarisirten Fläche bestim-

1) Hr. Lippmann hat (Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 520. Gleichung (δ)) die durch Differentiation dieser Gleichung nach P entstehende Gleichung:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial P^2} = -\frac{\partial \epsilon}{\partial P},$$

gefunden und aufgestellt.

men, führt also nothwendig zu der Voraussetzung, dass in diesem Zustand der maximalen Spannung der Oberfläche die letztere frei von jeder electrischen Doppelschicht sei, und dass eben dann auch kein Potentialunterschied zwischen dem Quecksilber und der Flüssigkeit besteht. Diese Folgerung kann durch weitere Versuche geprüft werden, da man jede Ladung einer Quecksilberfläche durch schnelle Vergrößerung derselben, wie sie beim Abtropfen vorkommt, muss beseitigen können.“

„Faraday's electrolytisches Gesetz, dessen strenge Giltigkeit alle späteren Versuche nur bestätigt haben, zeigt, dass, wo keine Electrolyse möglich ist, auch keine Electricität vom Metall zum Electrolyten oder umgekehrt übergehen kann. Einen scheinbaren Widerspruch dagegen könnte man in den bekannten älteren Versuchen über galvanische Ströme, die durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier gleichartiger Electroden in die gleiche Flüssigkeit erregt werden, zu finden glauben. Diese zeigen allerdings, dass sogar ohne vorausgegangene Stromwirkung an den zuerst eingetauchten Platten in den ersten Secunden oder Minuten nach dem Eintauchen Veränderungen vor sich zu gehen pflegen, welche den Potentialunterschied zwischen dem Metall und der Flüssigkeit verändern.“

„Das Quecksilber, als Electrode angewendet, hat bei den hierher gehörigen Versuchen einen wichtigen Vortheil vor den festen Metallen. Seine Berührungsfläche mit der Flüssigkeit ist dehnbar und kann beliebig verkleinert oder vergrößert werden, und wenn man die oberflächlichen Theile des Quecksilbers sich in einer Reihe von Tropfen sammeln und abfallen lässt, so können sich fortdauernd aus dem Innern des reinen Metalls neue Theile der Oberfläche entwickeln, die vorher weder mit der Luft noch mit der Flüssigkeit in Berührung waren. In der That hat auch schon Hr. Quincke¹⁾, wie mir scheint mit Recht, auf die Analogie der durch schnell tropfendes Quecksilber erregten Ströme mit denen aufmerksam gemacht, welche bei festen Metallen durch ungleichzeitiges Eintauchen erregt werden.“

1) Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 161. 1874.

„Der Sinn dieser von selbst eintretenden Veränderung an der neugebildeten Quecksilberoberfläche ergibt sich aus Hrn. Lippmann's²⁾ und Hrn. Quincke's Beobachtungen. Nach des letzteren sehr mannigfachen Versuchen geht der positive Strom, der durch abtropfendes und sich im unteren Theile des Electrolyten wieder sammelndes Quecksilber erzeugt wird, in den bisher untersuchten Electrolyten immer in Richtung des tropfenden Quecksilbers, d. h. die sich unten sammelnde Quecksilbermasse, an deren Oberfläche die Schichten, die die Aenderung hervorgebracht haben, sich concentriren, hat positiveres Potential als die obere durch Abtropfen immer wieder erneute Fläche.“

„Eine solche Potentialdifferenz fordert eine electriche Doppelschicht, deren positive Hälfte im Innern des unteren Quecksilbers, die negative dagegen, am Anion der Flüssigkeit haftende in der Flüssigkeit liegt. Dadurch ist der Sinn der electricen Ladung gegeben, welche sich mit mässiger Geschwindigkeit an der Oberfläche des Quecksilbers bildet. Dass diese Geschwindigkeit eine mässige ist, folgt aus dem Umstande, dass langsamer Tropfenstrom schwache Potentialunterschiede hervorbringt, dass diese aber, wie Hr. Quincke gezeigt hat, bei wachsender Geschwindigkeit des Tropfenstroms sich bald einem Maximum nähern, welches durch weitere Steigerung der Geschwindigkeit nicht mehr überschritten wird. Dies letztere wird eintreten, sobald die neuen Theile der oberen Quecksilberfläche so schnell in die Tropfen übergehen, dass sie sich nicht mehr merklich laden können, ehe sie abreißen, und daher die obere Fläche in vollständig unverändertem Zustande bleibt.“

„Nach Faraday's Gesetz würde der hierbei vor sich gehende Eintritt positiver Electricität in das Metall nur mittelst einer Electrolyse stattfinden können, die einen Stoff beträfe, welcher noch geringere Anziehung zur positiven Electricität hat als das Quecksilber. Zunächst wäre hier an den atmosphärischen Sauerstoff zu denken, dem man, wenn er electric neutral in der Flüssigkeit aufgelöst ist, .

1) Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 556—558. 1873.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

ausreichende Verwandtschaft zur negativen Electricität zuschreiben könnte, um diese dem Quecksilber zu entziehen und dafür positive an das Metall abzugeben. Die Langsamkeit der Ladung würde sich dadurch erklären, dass dieser gelöste Sauerstoff in geringen Mengen vorhanden ist und nur langsam durch Diffusion erneuert werden kann. Zur Prüfung dieser Hypothese würden noch Versuche anzustellen sein, um festzustellen, ob verminderter Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit die Strömungen bei gleicher Tropfenzahl für die Secunde schwächer macht. Hrn. Quincke's¹⁾ Versuche zeigen, dass die Wirkung nicht aufhört, auch wenn man den Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit soweit beseitigt, als dies durch Auskochen geschehen kann. Bei den enorm grossen Mengen galvanischer Electricität, welche jedes Milligramm Sauerstoff liefern kann, und der Kleinheit der unteren Quecksilberfläche, welche zu polarisiren ist, wird man kaum darauf rechnen können, durch irgend eine chemische Methode die Flüssigkeit genügend von Sauerstoff zu reinigen, um jede electrolytische Wirkung des letzteren definitiv aufzuheben, wenn auch Verlangsamung ähnlicher Vorgänge z. B. an Platinflächen durch möglichste Beseitigung des gelösten Sauerstoffs sich sehr wohl erreichen lässt.“

„Wäre einer der in grösseren Mengen vorhandenen Bestandtheile der Flüssigkeit an der Electrolyse Schuld, so würde wohl dieser ganze Process der Ladung zweier sich berührender Flächen in unwahrnehmbar kurzen Zeitperioden zu Stande kommen können.“

„Ich möchte aber die hier hingestellte Hypothese ausdrücklich als solche anerkannt wissen. Für das Folgende genügt uns zunächst die Thatsache, dass unter den bisher eingehaltenen Bedingungen der Versuche, Quecksilber in Berührung mit electrolytischer Flüssigkeit sich nur langsam positiv gegen die Flüssigkeit ladet.“

„Die Langsamkeit dieser Ladung bei beschränkter Diffusion hat sich übrigens viel auffallender in Hrn. Lippmann's Versuchen mit dem Capillarelectrometer gezeigt, in-

1) Quincke, Pogg. Ann 153. p. 170. 1874.

sofern der feine Quecksilberfaden desselben aus jedem Grade der Ablenkung, wenn er so gut isolirt, als der Apparat es gestattet, sich selbst überlassen bleibt, allmählich sich immer wieder einer bestimmten Gleichgewichtslage nähert, die verschieden ist von der, welche frisch abgetropft Quecksilber annimmt. In der feinen Capillarröhre des Lippmann'schen Instrumentes geschieht die Diffusion nur ausserordentlich viel langsamer als in den eben besprochenen Tropfapparaten und braucht Stunden¹⁾, während die unmittelbare electrolytische Ausgleichung mit der Säure, falls eine solche möglich wäre, im Querschnitt der Röhre ohne Verzögerung von Statten gehen könnte.“

„Daraus schliesse ich, dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Electrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Electrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es — wäre z. B. das Quecksilber positiv — so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche positive Electricität aus dem Quecksilber wegnähme und dessen positives Potential kleiner und kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich wäre.“

Eine solche Entladung der Quecksilberkuppe habe ich nun in $\frac{1}{10}$ -, 1- und 5-procentiger Schwefelsäure, in Lösungen von Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Chlornatrium und verdünnter Natronlauge in folgender Weise erreicht. Nachdem ich alle oben beschriebenen Stromleitungen unterbrochen, tauchte ich den Draht *i* (Fig. 1) in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss, das durch einen Schlauch mit einem Glashahn verbunden war, dessen Ausflussrohr zu einer feinen capillaren Spitze ausgezogen war. Diese Spitze wurde nun in den Electrolyten eingesenkt und der Hahn so weit geöffnet, dass aus ihr das Quecksilber in einem staubförmigen Strahle auf den Boden des Gefässes *ee* (Fig. 1) herabrieselte. Ein in den Draht *i* eingeschaltetes Galvanometer zeigte, dass durch ihn ein positiver Strom in der Richtung des tropfenden

1) Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 551. 1873.

Quecksilbers ging, dass also für gewöhnlich die Quecksilberkuppe positiv gegen den Electrolyten geladen war. Durch einen passend angebrachten Heber wurde das sich hier ansammelnde Quecksilber immer auf demselben Niveau erhalten und dadurch ein Ueberfließen des Gefässes *ee* (Fig. 1) verhütet. Die Werthe der Capillarconstanten, welche ich unter diesen Umständen erhielt, stimmten ziemlich genau mit den früher beobachteten Maximalwerthen. Das Niveau des Quecksilbers in dem als Druckreservoir dienenden Gefässe, in welches, wie erwähnt, der zur Quecksilberkuppe führende Draht eintauchte, lag gewöhnlich ungefähr 20 cm höher als die feine Oeffnung, aus welcher der als Electrode dienende Quecksilberstaub hervorquoll. Ich habe nicht bemerken können, dass ein Vermindern dieser Höhendifferenz auf 10 cm oder ein Steigern derselben auf 60 cm die Grösse der Capillarconstante beeinflusst hätte, sodass eine völlige Entladung der Quecksilberkuppe anzunehmen ist.

Dass die bei diesen Versuchen sich ergebenden Werthe der Oberflächenspannung in der That Maximalwerthe waren, konnte überdies dadurch nachgewiesen werden, dass nach dem Einschalten irgend einer beliebig gerichteten electromotorischen Kraft in den die Quecksilberkuppe mit dem Quecksilberstrahl verbindenden Draht jedesmal die Messung einen kleineren Werth der Capillaritätsconstante ergab als vorher. Die unbedeutenden Abweichungen, welche zwischen den Maximalwerthen der Capillaritätsconstanten, wie sie in § 5 aufgeführt sind, und den durch die letzterwähnten Versuche erhaltenen bestanden, finden wohl darin eine Erklärung, dass zu ihrer Bestimmung sowohl verschiedene Quecksilber- als Flüssigkeitsmengen verwendet wurden, was eine Verschiedenheit der die Oberflächenspannung beeinflussenden und niemals ganz zu entfernenden Spuren von Verunreinigungen des Quecksilbers sowohl wie der Flüssigkeit unvermeidlich machte.

Es erschien nun noch wünschenswerth einige Versuche über die Zeit anzustellen, welche eine völlig entladene Quecksilberoberfläche nöthig hat, um sich unter einer electrolytischen Flüssigkeit wieder electricisch zu laden. Nachdem ich das Gefäss *ee* (Fig. 1) mit $\frac{1}{10}$ -procentiger Schwefelsäure

gefüllt, stellte ich nach der früher beschriebenen Methode das Maximum der Krümmung her und bewirkte gleichzeitig eine Entladung der Kuppe dadurch, dass ich sie entweder mit einer tröpfelnden Quecksilberelectrode verband oder die in den früheren Angaben durch den Potentialwerth $+0,09$ Dan. bezeichnete Stromverzweigung herstellte; dann unterbrach ich, durch das Ophthalmometer blickend, den zur Quecksilberkuppe führenden Draht. Sofort war eine anfangs erhebliche aber immer schwächer werdende Vergrößerung des Spiegelbildes, also eine Abnahme der Oberflächenspannung zu bemerken, welche in sehr geringem Maasse längere Zeit fort-dauerte. Weil eine genaue Messung der schliesslich eintretenden Oberflächenspannung nach der oben dargelegten Methode nicht ohne Formveränderung der Kuppe, wie sie mit der Herstellung der Maximalkrümmung verbunden ist (wodurch eine Aenderung in der electricischen Ladung eingetreten wäre), zu erzielen war, so liess sich nur eine nach meiner Ueberzeugung allerdings ziemlich sichere Schätzung aus der Vergrößerung des Spiegelbildes vornehmen; sie ergab bei vielen Versuchen dieser Art immer Werthe der Oberflächenspannung, welche zwischen 35 und 36 mg (nach conventionellem Maasse) lagen. Bei den früheren Messungen, deren Resultate in den Tabellen I bis XII angegeben sind, konnte eine Formveränderung der Kuppe ungehindert vorgenommen werden, weil die zur Kuppe führende Leitung nicht unterbrochen wurde, also ein Ab- oder Zufließen von Electricität stattfinden konnte.

Wurde nach der Entladung und Isolirung der Quecksilberkuppe der über den Rand *mm* (Fig. 2) hervorragende Theil vermittelst eines Glasstreifens in geschickter Weise fortgeschleudert, so drang, da durch den geringen Quecksilberverlust das Niveau in der weiten Schale *a* (Fig. 1) fast gar nicht beeinflusst wurde, sofort Quecksilber, eine neue Kuppe bildend, aus der Oeffnung *oo* (Fig. 2) hervor, und die Beobachtung durch das Ophthalmometer ergab, nachdem die durch das Fortschleudern in starke Erschütterung versetzte Fläche wieder zur Ruhe gekommen war, noch eine geringe Abnahme der Capillarconstante. In wie weit letztere unmittelbar

nach dem Wegschleudern mit der einer völligen Entladung entsprechenden übereinstimmte, war infolge der erwähnten heftigen Bewegung der Kuppe nicht festzustellen. Da eine fast völlige Neubildung der Oberfläche eintrat, so ist zu vermuthen, dass sich ein Werth ergeben hätte, welcher dem Maximum nahe lag.

Den bereits mehrfach citirten Bericht schliesst Hr. Helmholtz mit folgenden Worten:

„Ueber die hypothetische Ursache der Veränderung, welche an einer neugebildeten Quecksilberoberfläche vor sich geht, zeigen diese Versuche wenigstens so viel, dass sie in einer durch den electrolytischen Strom zu beseitigenden, also auch durch den entgegengesetzten Strom hervorzurufenden Veränderung besteht, da sie durch fortdauernde galvanische Ausgleichung der Fläche gegen eine sich fortdauernd erneuernde Tropffläche ferngehalten werden kann. Wäre nach der oben vorgebrachten Hypothese Sauerstoff das in der negativen Grenzschicht des Electrolyten gesammelte Anion, so wäre dieser Bedingung offenbar Genüge geleistet. Quecksilber, dessen Oberfläche seit längerer Zeit mit einem lufthaltigen Electrolyten in Berührung ist, wird also im allgemeinen positiv geladen sein und bedarf der Wasserstoffzuführung durch einen kathodischen Strom, um in seiner Capillarspannung zuzunehmen. Das ist der von Hrn. Lippmann vorzugsweise beobachtete gewöhnliche Fall. Dehnung der Fläche verdünnt die vorhandene electriche Doppelschicht derselben und vermindert damit den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Electrolyten. Dadurch wird die vorhandene electromotorische Kraft der Zelle in dem Sinne geändert, dass ein anodischer Strom begünstigt wird. Jenseits des Maximum aber muss sich alles dies umgekehrt verhalten.“

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrath Helmholtz für die freundliche Unterstützung in Rath und That, welche er mir bei der Ausführung der in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuche hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Inst. Januar 1882.

II. *Ueber die in einem geschlossenen Stromkreise geleistete Arbeit äusserer Kräfte; von R. Colley.*

§ 1. Aus dem Gesetz der Erhaltung der Kraft folgt unmittelbar der Schluss, dass eine Arbeit, die von einem galvanischen Strome gegen äussere Kräfte geleistet wird, nur auf Kosten der Energie desselben verrichtet werden kann; ebenso muss sich eine von äusseren Kräften in dem Stromkreise geleistete positive Arbeit in die äquivalente Menge Stromenergie verwandeln, vorausgesetzt, dass diese Arbeit überhaupt mit der Stromerzeugung unmittelbar zusammenhängt. Eine negative, resp. positive Arbeit in dem Stromkreise hat also jedenfalls eine ihr äquivalente Aenderung der Stromenergie zur Folge.

Welcher Art diese Veränderung ist, lässt sich zwar leicht aus den Grundgesetzen der Electricitätslehre ableiten. Doch ist diese Frage selbst in neuerer Zeit oft missverstanden worden. So ist z. B. hin und wieder die meiner Meinung nach ganz unhaltbare Ansicht ausgesprochen worden, dass eine Schwächung des Stromes, wenn er äussere Arbeit leistet, durch eine Vergrösserung des Widerstandes des Schliessungskreises bedingt wird. Ich erlaube mir daher, in der vorliegenden Schrift die einfachen Gesetze, durch welche das Wesen der soeben genannten Veränderung bestimmt wird, kurz abzuleiten, und an die Thatsachen, welche diese Gesetze bestätigen, zu erinnern. In Anwendung auf Specialfälle ist, dies zwar schon früher von verschiedenen Forschern geschehen, doch schien es mir, wegen der grossen Wichtigkeit des Gegenstandes, nicht nutzlos zu sein, die gewonnenen Resultate zusammenzustellen und von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu betrachten, um so mehr als sich aus denselben gewisse Schlüsse ziehen lassen, welche in Bezug auf die Frage über die Contact- und die electrochemische Theorie der Electricitätserregung von Bedeutung sind. Ich betrachte zunächst nur die Vorgänge in einem geschlossenen Stromkreis, in welchem ein von einer constanten Kette gelieferter Strom circulirt; die äussere Arbeit

in der Zeiteinheit werde ich auch als constant ansehen. Die zwei letztgenannten Beschränkungen sind nur der Einfachheit wegen eingeführt und sind durchaus nicht wesentlich; die weiter unten angeführten Betrachtungen, welche sich auf die Zeiteinheit und auf endliche Electricitätsmengen beziehen, können ohne weiteres auf das Zeitelement und auf unendliche kleine Electricitätsmengen übertragen werden; aus den auf diese Weise erhaltenen Differentialausdrücken gelangen wir durch Integration zu Sätzen, welche ganz denjenigen entsprechen, die unter der Voraussetzung einer constanten electromotorischen Kraft der Kette und einer constanten Arbeit abgeleitet werden können.

Als unmittelbare Folge des Gesetzes der Erhaltung der Kraft ergibt sich bekanntlich der folgende oberste Grundsatz der Thermochemie: die Gesamtarbeit der molecularen Kräfte bei einem chemischen Processe hängt für eine bestimmte Menge, z. B. ein Aequivalent¹⁾ der reagirenden Stoffe nur von dem Anfangs- und Endzustande der Körper, also bei gleicher Temperatur und gleichem Druck nur von den Anfangs- und Endproducten der Reaction ab, nicht aber von der Zeit und der Art und Weise, wie die Reaction vor sich geht. Je nach den Versuchsbedingungen können wir diese Arbeit entweder unmittelbar in die äquivalente Menge Wärme sich verwandeln lassen oder, wie z. B. in einem galvanischen Elemente, dessen Pole durch einen Metalldraht verbunden sind, zuerst in die Form der Energie eines galvanischen Stromes überführen, welche sich dann in Wärme umsetzt. Es können endlich entweder die Wärme selbst oder der galvanische Strom Arbeit leisten. Solange aber die chemische Reaction dieselbe ist, bleibt auch die Gesamtmenge der von den chemischen Kräften geleisteten Arbeit dieselbe; sie wird gemessen durch die Quantität der Energie, in die sie sich schliesslich verwandelt, welches auch die Form der letzteren sei.

Bezeichnen wird durch K diese constante Arbeitsmenge

1) Durch ein Aequivalent soll im Folgenden eine einem Gramm Wasserstoff äquivalente Menge der betrachteten Stoffe bezeichnet werden.

für ein bestimmtes constantes galvanisches Element. Es ist also K die Gesamtarbeit, d. h. die algebraische Summe aller Partialarbeiten, welche durch die sämmtlichen chemischen Processe in dem Elemente geleistet werden, während in demselben einem Gramm H äquivalente Mengen der reagirenden Stoffe in chemische Wechselwirkung treten, oder, was (dem Faraday'schen Getze zufolge) dasselbe ist, während eine bestimmte Electricitätsmenge durch den Stromkreis wandert. Denken wir uns zunächst, dass die Reaction in einem galvanischen Elemente, dessen Pole einfach durch einen Draht verbunden sind, vor sich geht. Die Arbeit der chemischen Kräfte verwandelt sich dann ausschliesslich nur in Wärme, die in den verschiedenen Theilen des Stromkreises auftritt. Bezeichnet T die Dauer der Reaction für die so eben erwähnten Stoffmengen unter den gegebenen Versuchsbedingungen, E die electromotorische Kraft des Elementes, J die Stromstärke, Q die in dem ganzen Stromkreise in einer Secunde entwickelte Wärmemenge, alles in absolutem Maasse ausgedrückt, so haben wir nach dem Joule'schen Gesetz:

$$(1) \quad K = Q T = E J T.$$

Nehmen wir jetzt an, dass der von demselben Elemente gelieferte Strom eine äussere (constante) Arbeit verrichte. Wie oben auseinandergesetzt, soll unter einer von dem Strome verrichteten Arbeit eine solche verstanden werden, die auf Kosten der Energie des Stromes vollbracht wird. Bezeichnen wir durch q die Grösse dieser Arbeit in einer Secunde, durch T' , E' , J' , Q' die Werthe von T , E , J und Q für diese veränderten Versuchsbedingungen; der grösseren Allgemeinheit halber werden wir alle diesen Grössen als von den früheren verschieden ansehen, obgleich, als Specialfall, einzelne von ihnen unverändert bleiben können. Wir haben dann wieder infolge des Gesetzes der Erhaltung der Kraft:

$$(2) \quad K = Q' T' + q T' = E' J' T' + q T'.$$

Setzen wir $q T' = k$; k ist also die Gesamtquantität der äusseren Arbeit während des ganzen Verlaufes der betrachteten Reaction im Element. Dividiren wir (2) durch (1), so haben wir:

$$(3) \quad 1 = \frac{E J T'}{E J T} + \frac{k}{K}.$$

In einem galvanischen Elemente ist aber die Quantität des einzelnen in der Zeiteinheit in Reaction tretenden Stoffe (beispielweise die Mengen des gelösten Zinks oder des niedergeschlagenen Kupfers im Daniell'schen Element) stets der Stromstärke proportional, woraus der Schliessungskreis auch bestehe, selbst wenn er noch andere electromotorische Kräfte enthält, wie z. B. bei Verbindung mehrerer Elemente zu einer Kette. Daraus folgt unmittelbar, dass die Zeiten, welche erforderlich sind, damit eine gegebene Quantität der einzelnen Stoffe in Reaction trete (z. B. eine bestimmte Menge Zink gelöst werde), und also eine bestimmte Electricitätsmenge durch den Stromkreis wandere, den Stromintensitäten umgekehrt proportional sein müssen. Wir haben also $T/T' = J'/J$, oder $JT = J'T' = M = \text{const.}$, wo M eben nichts anderes als die mehrfach erwähnte constante durch den Stromkreis wandernde Electricitätsmenge bedeutet. Bei Benutzung dieser Relation erhalten wir aus Gleichung (3):

$$\frac{k}{K} = \frac{E - E'}{E}.$$

Ist k von Null verschieden, so kann auch E' nicht gleich E sein. Durch die Arbeit in dem Stromkreise ist also die gesammte electromotorische Kraft in demselben verändert worden. Setzen wir $E' = E - e$, so erhalten wir:

$$(4) \quad \frac{k}{K} = \frac{e}{E}.$$

e muss als eine neue electromotorische Kraft aufgefasst werden, die in dem Stromkreise auftritt, wenn in demselben äussere Arbeit geleistet wird, und die sich von der ursprünglichen E subtrahirt.

Hat k das entgegengesetzte Vorzeichen, so wird auch e sein Zeichen wechseln; d. h. wenn die betrachtete Arbeit nicht auf Kosten der Energie des Stromes vollbracht wird, sondern selbst eine Energiequelle für den Strom ist, so addirt sich die electromotorische Kraft e zu der ursprünglichen. Nennen wir, wie es jetzt üblich ist, positive Arbeit

eine solche, die eine Vergrößerung der kinetischen Energie des betrachteten Systems zu Folge hat, so müssen in dem letzterem Falle k und K positiv sein, während in dem ersteren k negativ ist.

Wir kommen also zu dem äusserst wichtigen Satze, dass das stetige Verrichten einer äusseren Arbeit in dem Stromkreise jedesmal das Auftreten einer neuen electromotorischen Kraft bedingt, deren Grösse dieser Arbeit proportional ist. Ob sich dabei der Widerstand ändert oder nicht, ist ganz gleichgültig; diese letztere Grösse tritt nur mittelbar in J und J' auf, und wird aus dem Gleichungen eliminirt.

Die Erfahrung bestätigt die Richtigkeit dieses Satzes in allen bekannten Fällen. Ich will der wichtigsten kurz erwähnen:

1) Beim Treiben eines electromagnetischen Motors durch eine galvanische Kette entstehen in demselben Inductionsströme, die dem Kettenstrome entgegengerichtet sind. Wird der Motor durch eine äussere Kraft in der entgegengesetzten Richtung gedreht, so entstehen Inductionsströme, die mit dem Kettenstrome gleichgerichtet sind.

2) Wird durch den Strom ein chemischer Process verrichtet, der einen Energieaufwand erfordert, so tritt immer eine dem Strome entgegengerichtete electromotorische Kraft auf. Wird z. B. in den Schliessungskreis einer starken Kette ein Daniell'sches Element so eingeschaltet, dass die Pole desselben mit den gleichnamigen Polen der Kette in Verbindung stehen, so wird in dem Elemente eine der normalen entgegengesetzte Reaction stattfinden, es wird sich Kupfer lösen und Zink niederschlagen. Die electromotorische Kraft des Elements subtrahirt sich dann von der der Kette. Bei umgekehrter Einschaltung ist die chemische Arbeit in dem Elemente positiv, und die electromotorischen Kräfte addiren sich. Meist sind es chemische Zersetzungen, die einen Energieaufwand erfordern, so z. B. die Electrolyse des Wassers. Es muss hier nur beachtet werden, dass in vielen Fällen die primären Zersetzungsproducte oder Ionen weitere Umwandlungen erleiden können; diese secundären Reactionen

stehen aber meistens mit dem Strome in keinem unmittelbaren Zusammenhange und können nur eine locale Wärmeentbindung erzeugen. Auf diesen Gegenstand kommen wir später noch zurück.

3) Die electricische Endosmose ist eine Arbeit, da bei derselben eine Niveauveränderung einer schweren Flüssigkeit eintritt; die entsprechende electromotorische Kraft ist die der Quincke'schen Diaphragmenströme, wie ich es in einer früheren Abhandlung bewiesen zu haben glaube.¹⁾

4) Bei der Electrolyse in einer verticalen Säule einer Salzlösung findet ein Heben, resp. Senken der Ionen, deren Masse der Einwirkung der Schwerkraft ausgesetzt ist, statt; es tritt in diesem Falle eine neue electromotorische Kraft auf.²⁾ Lässt man statt der Schwerkraft die Trägheit die Arbeit leisten (wenn man sich so ausdrücken darf), so ist die entsprechende electromotorische Kraft die Maxwell'sche Y_{me} .³⁾

Zu dieser Liste müssen wahrscheinlich noch viele andere Erscheinungen hinzugefügt werden, wie z. B. die electrocapillaren, sowie auch die electromotorische Kraft, die Edlund⁴⁾ in dem electricischen Lichtbogen gefunden hat, und die der Arbeit der Zerstäubung der Kohlenspitzen entsprechen soll. Die electromotorische Kraft scheint hier aber im Vergleich mit der in diesem Falle möglichen Arbeit unverhältnissmässig gross zu sein.

§ 2. Die Gl. (4) können wir auch in der Form:

$$(5) \quad \frac{K}{E} = \frac{k}{e} = M = \text{const.}$$

schreiben. Werden in in dem Stromkreise mehrere positive

1) Colley, Pogg. Ann. **157**. p. 405. 1876.

2) Colley, Pogg. Ann. **157**. p. 370. 1876.

3) Maxwell, A. Treatise on Electricity and Magnetism **2**. p. 204. Colley, Beibl. **5**. p. 457. 1881.

4) Edlund, Pogg. Ann. **131**. p. 586. 1867. Dieser Forscher ist meines Wissens der erste, der den Satz über das Auftreten einer electromotorischen Kraft bei jeder Arbeitsleistung des Stromes bestimmt ausgesprochen hat. Die von ihm aufgestellte Gleichung stimmt aber mit der meinigen nicht überein und kann deshalb meiner Meinung nach nicht richtig sein.

oder negative Arbeiten k_1, k_2, \dots verrichtet, denen die electromotorischen Kräfte e_1, e_2, \dots entsprechen, so haben wir:

$$(6) \quad \frac{K}{E} = \frac{k_1}{e_1} = \frac{k_2}{e_2} \dots = \frac{\sum k}{\sum e} = \frac{\mathfrak{R}}{\mathfrak{E}} = M,$$

wobei \mathfrak{R} die gesammte Arbeit, \mathfrak{E} die gesammte electromotorische Kraft im Stromkreise bedeuten. Wie man aus der schon benutzten Relation $K = EJT$ ersieht, ist $M = JT$ nichts anderes als die oben betrachtete constante Electricitätsmenge, die durch den Stromkreis wandert, während in der Kette bestimmte einander äquivalente Quantitäten der chemisch aufeinander wirkenden Stoffe in Reaction treten. Von diesen Quantitäten kann *eine* beliebig gewählt werden (wir bezogen bisher unsere Reactionen auf Stoffmengen, die einem Gramm H äquivalent waren), und von dieser Wahl allein werden die Constante M und die Arbeit \mathfrak{R} abhängen, wenn alle Grössen in absoluten Einheiten ausgedrückt sind. Wenn wir uns von dem speciellen Begriff einer chemischen Arbeit befreien wollen, so können wir unsere Betrachtungen, statt auf die soeben erwähnte Electricitätsmenge, auf das Durchwandern der Electricitätsmenge Eins durch den Stromkreis beziehen. Dann haben wir für $M = 1$ auch $\mathfrak{R} = 1$ und $\mathfrak{E} = 1$. Nach einem bekannten Satz der Electricitätslehre ist die Arbeit der electrischen Kräfte, wenn eine Electricitätsmenge M von dem Potentialniveau \mathfrak{E} auf das Potentialniveau Null heruntersinkt, gleich $M\mathfrak{E}$. Unsere Gleichung $\mathfrak{R} = M\mathfrak{E}$ drückt also aus, dass die algebraische Summe aller stromerzeugenden Arbeiten äusserer (mechanischer, chemischer und anderer) Kräfte und aller von dem Strome verrichteten Arbeiten gegen äussere Kräfte der Arbeit der electrischen Kräfte innerhalb des Schliessungskreises gleich ist. Da wir stets das Durchwandern einer bestimmten Electricitätsmenge durch den Stromkreis betrachten, also M als constant ansehen, so wird jede Aenderung von \mathfrak{R} immer eine entsprechende Aenderung des Potentialniveaus \mathfrak{E} bedingen.

Kehren wir für einen Augenblick zu der specielleren Gl. (5) zurück. Da einer Aenderung von E immer eine Aenderung von K entspricht, sodass K/E constant bleibt,

so sieht man, dass e nicht von E , sondern nur von k abhängt. Die Gl. (5) bleibt also auch richtig für den Fall $K = 0$, $E = 0$. Dies bedeutet, dass die electromotorische Kraft e eine durchaus selbständige Existenz hat, die nur durch die Möglichkeit der Existenz der entsprechenden Arbeit k in dem betrachteten Falle und die Grösse derselben bedingt wird, von der An- oder Abwesenheit, dem Vorzeichen und der Grösse von E aber unabhängig ist. Man könnte meinen, die Arbeit k hänge selbst von der electromotorischen Kraft E der Kette ab. Doch ist auch dies durchaus nicht der Fall, obgleich q , die Grösse der Arbeit in der Zeiteinheit, wesentlich von E abhängt. Durch leicht zu übersehende Umformungen erhält man nämlich aus Gl. (5) bei Benutzung der Relationen $K = EJT$ und $JT = J'T' = \text{const.}$:

$$q = \frac{e(E \pm e)}{R} = eJ',$$

wo R den Widerstand des Stromkreises bezeichnet. Durch den Werth von E wird die Stromintensität J' bedingt. Aus $k = qT'$ wird aber letztere wegen der Relation $J'T' = \text{const.}$ eliminirt.

Es gibt Fälle, wo die Arbeit in der Zeiteinheit nicht einfach der Stromintensität proportional gesetzt werden darf, sondern in viel complicirter Weise mit ihr zusammenhängt. Das sind die Fälle, wo bei schwachen electromotorischen Kräften der Durchgang des Stromes durch Electrolyten durch Convection und Occlusion von Gasen und ähnliche Vorgänge vermittelt wird. In diesen Fällen wird auch die electromotorische Kraft e eine Function der Stromstärke, wie es die obige Gleichung erfordert. Dadurch werden die scheinbaren Abweichungen dieser Ströme von dem Ohm'schen Gesetz bedingt. Diese Vorgänge sind bis jetzt noch zu wenig untersucht, als dass wir hier länger bei denselben verweilen könnten.

Die Möglichkeit der Existenz der Arbeit k in jedem einzelnen Falle ergibt sich aus der Betrachtung, dass die Gesamtarbeit $K + k$ des Systems stets grösser als Null sein muss, denn widrigenfalls könnte dieselbe nur auf Kosten der ursprünglich in ihm vorhandenen kinetischen Energie

(seines Wärmeverraths) verrichtet werden; das Circuliren eines Stromes würde von einem Wärmeverbrauch für den gesammten Schliessungskreis begleitet sein. Die Thermochemie bietet uns zwar einzelne Fälle sogenannter freiwilliger endothermischer Reactionen dar, doch sind bis jetzt keine Beispiele bekannt, dass durch dergleichen Reactionen ein Strom erzeugt werden könnte. Schliessen wir diese ganz speciellen Fälle aus unseren Betrachtungen aus, so ist die nothwendige Bedingung für die Existenz eines Stromes und einer Arbeit k , dass $K + k > 0$ sei. Ein negatives k kann also dem absoluten Werthe nach nicht grösser als K sein, welche letztere Grösse wir als positiv voraussetzen. Ein bekanntes Beispiel, das diesen Fall illustriert, ist, dass ein Daniell nicht Wasser zu zersetzen vermag. Ein positives k ist immer möglich, vorausgesetzt, dass die betrachtete Arbeit überhaupt einen Strom erzeugen kann. Auf diesen Gegenstand kommen wir sogleich wieder zurück.

Aus dem durch Gl. (6) ausgedrückten Gesetz lassen sich mehrere wichtige Folgerungen ziehen. Man sieht zunächst, dass eine an einer bestimmten Stelle des Schliessungskreises verrichtete negative oder positive Arbeit nicht etwa eine locale Wärmeabsorption, resp. Wärmeproduction zur Folge haben kann, sondern dass die gesammte von dem Strome erzeugte Wärme infolge der Veränderung der electromotorischen Kraft um eine dem Betrag der geleisteten Arbeit äquivalente Grösse vermindert, resp. vermehrt wird. Eine locale Wärmeproduction kann nur durch einen Vorgang erzeugt werden, der mit dem Strome in keinem unmittelbaren Zusammenhange steht. Ein solcher ist z. B. ein secundärer chemischer Process in einer Zersetzungs- oder Zersetzungszelle, ein freiwilliges Zerfallen der primären Ionen. Um wieder ein bekanntes specielles Beispiel zu nehmen, können wir die Electrolyse des angesäuerten Wassers betrachten. Es kann jetzt als festgestellt angesehen werden, dass die primären Zersetzungsproducte bei derselben nicht der gewöhnliche inactive Sauerstoff und der Wasserstoff sind. Der Arbeitsaufwand bei der Electrolyse ist grösser als die bei der Vereinigung von gewöhnlichem Sauerstoff und Wasserstoff geleistete Arbeit;

dem entsprechend ist auch die electromotorische Kraft der galvanischen Polarisation grösser als die nach der Formel (5) berechnete, wenn unter k diese letztere Arbeit verstanden ist. Die unbekannten primären Zersetzungsproducte des angesäuerten Wassers zerfallen nach der Electrolyse zum grössten Theil sogleich von selbst mit localer Wärmeentbindung, wie es schon längst durch die Versuche von Favre bewiesen worden ist. Eine Wärmeabsorption in einer Zersetzungszone wäre nur möglich, wenn die betreffenden Stoffe einer freiwilligen endothermischen Reaction fähig wären.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergeben sich auch unmittelbar die Beschränkungen die für den Fall gelten müssen, wenn k positiv sein soll. Nicht jede Arbeit kann nämlich einen Strom erzeugen. Der Strom ist eine gerichtete Grösse, und eine nothwendige, wenn auch selbstverständlich nicht immer hinreichende Bedingung für eine stromerzeugende Arbeit ist die, dass sie mit einer bestimmten Richtung zusammenhänge. Die Betrachtung der wenigen auf diesem Gebiete bekannten Thatfachen erlaubt uns, mit einiger Wahrscheinlichkeit den Satz aufzustellen, dass nur diejenige Arbeit einen Strom erzeugen kann, die selbst, oder deren entgegengesetzte von dem Strome verrichtet werden kann. Das gilt insbesondere auch von den chemischen Reactionen. Das Amalgamiren eines Metalls z. B. ist stets von einer Wärmetönung begleitet und entspricht also einer Arbeit chemischer Kräfte. Doch kann ein solcher Process keinen Strom geben, da das Amalgam durch den Strom nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden kann, wie es durch die Versuche von Obach dargethan worden ist.¹⁾ Dieses Gebiet ist überhaupt nur wenig erforscht, und weitere Untersuchungen in dieser Richtung über chemische Processe und deren Zusammenhang mit dem Strom wären sehr wünschenswerth.

§ 3. Betrachten wir etwas specieller die Arbeit der chemischen Kräfte innerhalb eines galvanischen Elementes. Für diesen Specialfall ist die Gl. $\mathfrak{E}/\mathfrak{C} = \text{const.}$ schon vor

1) E. Obach, Pogg. Ann. Ergb. 7. p. 280.

längerer Zeit von Sir W. Thomson¹⁾ aufgestellt worden. Wird \mathfrak{R} nicht in Arbeitseinheiten, sondern in Wärmeeinheiten ausgedrückt, und die Constante auf 1 Aeq. Zink bezogen, so spricht die Gleichung aus, dass die electromotorische Kraft des Elementes der Wärmemenge, welche bei der Auflösung von 1 Aeq. Zink durch die sämmtlichen mit dem Strome unmittelbar zusammenhängenden Reactionen in demselben entbunden wird, proportional ist. Experimentelle Bestätigungen des Thomson'schen Gesetzes waren bis zu letzterer Zeit nur in vereinzelten Fällen vorhanden; nur durch die neueren Ergebnisse auf dem Gebiete der Thermochemie, namentlich durch die Arbeiten von J. Thomsen²⁾, kann dieses Gesetz als in qualitativer und quantitativer Beziehung experimentell verificirt angesehen werden. Bestimmungen electromotorischer Kräfte verschiedener Combinationen von Metallen und Flüssigkeiten, wohl auch von Flüssigkeiten allein, liegen zwar in grosser Menge vor; doch stellten sich die meisten Forscher auf den Standpunkt der Contacttheorie, ohne auch nur zu versuchen, die chemischen Processe, die in den Elementen möglich sind, geschweige denn wirklich vorgehen, sich klar zu machen. In den einfacheren Fällen kann man sich eine Vorstellung von diesen Processen machen, wenn man erwägt, dass bei dem Durchgange eines Stromes durch eine Flüssigkeit ihre electropositiven Bestandtheile in der Richtung des positiven Stromes, die electronegativen in der entgegengesetzten sich bewegen, und an der Trennungsfläche zweier Stoffe eine Vereinigung der entgegengesetzt electricischen Bestandtheile, resp. ein Freiwerden eines derselben stattfindet. So ersieht man z. B., dass die Reactionen in einem Daniell'schen Element im wesentlichen dieselben bleiben müssen, wenn es mit Schwefelsäure oder mit schwefelsaurem Zink geladen ist; und wirklich zeigt die Erfahrung, dass die electromotorische Kraft nahezu un geändert bleibt. Eine völlig erschöpfende Vorstellung von den Reactionen in einem Elemente sich bilden, ist aber durchaus

1) Sir W. Thomson, Phil. Mag. (4) 2. p. 429. 1851.

2) Eine Zusammenstellung der Resultate in Bezug auf die üblichsten galvanischen Elemente findet sich in Wied. Ann. 11. p. 246. 1880.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

nicht leicht; die Thermochemie lehrt uns nämlich, wie sehr selbst die einfachsten derselben in quantitativer Beziehung durch die Existenz einer sog. Grenze, die von der relativen Menge der Stoffe, der Concentration der Lösungen, der Temperatur u. s. w. abhängt, complicirt werden. Auf diese Ursache sind wohl die geringen Abweichungen zwischen den einzelnen Bestimmungen electromotorischer Kräfte meistens zurückzuführen.

Nach der chemischen Theorie des galvanischen Stromes, die in ihrer jetzigen Gestalt zuerst von Faraday bestimmt formulirt wurde, kann eine electromotorische Kraft nur an der Berührungsfläche zweier Stoffe auftreten, an welcher eine chemische Wirkung stattfindet, in einem geschlossenen Stromkreise also nur da, wo eine stetige Arbeit chemischer Kräfte verrichtet wird.¹⁾ Mit dieser Anschauungsweise steht unsere Formel $R/E = \sum k / \sum e = \text{const.}$ in vollem Einklang. Einer jeden partiellen Arbeit k auf einer Berührungsfläche entspricht eine partielle electromotorische Kraft e . Ist eine der Arbeiten k negativ, so entspricht ihr auch eine negative Partialkraft e . Das Ersetzen eines negativen Factors k durch einen anderen dem absoluten Werthe nach kleineren, oder eines positiven durch einen grösseren, hat eine entsprechende Vergrösserung der electromotorischen Kraft des Elementes zur Folge. So wird z. B. in den galvanischen Elementen, wo man die Einwirkung des Zinks auf Schwefelsäure benutzt, das Binden des freizuwerdenden Wasserstoffs durch verschiedene Oxydationsmittel bewirkt. Wird ein schwächeres, wie schwefelsaures Kupfer, durch ein stärkeres (eine grössere positive Wärmetönung gebendes), wie Salpetersäure, ersetzt, so wird die electromotorische Kraft entsprechend vergrössert.

Den Anhängern der Contacttheorie zufolge können

1) Um Missverständnissen vorzubeugen will ich hier hervorheben, dass die Contactfläche eines Metalls und einer Flüssigkeit, welche nicht auf dasselbe wirkt, nicht immer eine arbeitslose Berührungsfläche ist, denn es kann an dieser Fläche ein Freiwerden eines der Bestandtheile der Flüssigkeit, resp. ein Einwirken desselben auf die übrige Flüssigkeit stattfinden, was jedenfalls eine Arbeit vorstellt.

electromotorische Kräfte auch an den Berührungsflächen zweier Stoffe, namentlich zweier Metalle, bestehen, an welchen keine chemische Wirkung stattfindet, die in einem geschlossenen Kreise also keiner stetigen Arbeit von Kräften entsprechen. Die einen dieser Anhänger leugnen sogar geradezu die Existenz einer Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit und schreiben die electromotorische Kraft eines galvanischen Elementes nur dem Contact heterogener Metalle zu. Eine solche Auffassung stützt sich aber nur auf ein Ignoriren längst bekannter Thatsachen. Schon Faraday¹⁾ hat nämlich bewiesen, dass ein Strom in einem Kreise, wo keine Metallcontacte vorhanden sind, bestehen kann, und dass in einer Combination von zwei Metallen und einer Flüssigkeit der Strom je nach der Art der Flüssigkeit sein Zeichen wechseln kann. Andere geben zwar zu, dass auf der Berührungsfläche eines Metalls und einer Flüssigkeit, oder von zwei Flüssigkeiten, die chemisch auf einander wirken, eine Potentialdifferenz bestehen kann, doch soll ihrer Auffassung gemäss eine solche auch an der Berührungsstelle zweier Metalle existiren, zwischen welchen keine chemische Reaction stattfindet. Für ein bestimmtes Paar Metalle und für eine bestimmte Temperatur soll also diese letztere Potentialdifferenz einen constanten Werth haben.

In einem geschlossenen Stromkreise entspricht aber, wie wir bewiesen haben, einer jeden Arbeit k , also in dem betrachteten Falle einer jeden chemischen Wirkung an der Berührungsfläche zweier heterogener Stoffe eine ihr proportionale electromotorische Kraft e , die der Formel $k/e = M$ genügt. Die Proportionalitätsconstante M ist dabei, wie oben auseinander gesetzt worden ist, eine ganz bestimmte und drückt eine gewisse Electricitätsmenge aus. Nach der Auffassung der letzterwähnten Anhänger der Contacttheorie besteht die gesammte electromotorische Kraft \mathcal{E} eines galvanischen Elementes, dessen Pole wir uns durch einen Draht verbunden denken, erstens aus einem constanten Gliede e_0 , welches dem Metallcontacte entspricht, und zweitens aus

1) Faraday, Exp. Res. in Electr. § 880 und 943.

Gliedern, die Contacten entsprechen, wo eine chemische Reaction stattfindet. Letztere sind aber, wie wir soeben gesehen haben, von der Form k/M . Es ist also:

$$\mathfrak{E} = e_0 + \frac{\Sigma k}{M},$$

während $\mathfrak{R} = \Sigma k$ ist. Unsere Grundgleichung $\mathfrak{R}/\mathfrak{E} = M$ nimmt also die folgende Form an:

$$\frac{\Sigma k}{e_0 + \frac{\Sigma k}{M}} = M.$$

Man sieht aber unmittelbar, dass eine solche Gleichung nur bestehen kann, wenn $e_0 = 0$ ist, da die Constante M selbst nicht Null ist. Es ist übrigens auch ohne die soeben angeführte Rechnung einleuchtend, dass eine Proportionalität zwischen \mathfrak{R} und \mathfrak{E} für alle Werthe dieser Grössen nicht bestehen kann, wenn \mathfrak{E} Glieder enthält, welche von der Arbeit unabhängig sind.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass es in einem geschlossenen Stromkreise keine electromotorische Kraft geben kann, die nicht einer stetigen Arbeit chemischer oder anderer Kräfte entspricht. Dieser Satz bildet gewissermassen eine Ergänzung zu dem oben bewiesenen Satze, dass einer jeden stetigen Arbeit in dem Stromkreise eine ihr proportionale electromotorische Kraft entspricht.

Lassen wir also die Hypothese einer Potentialdifferenz zwischen zwei sich berührenden Metallen fallen, und schliessen wir auch den ganz speciellen, theoretisch zwar nicht unmöglichen, aber in Wirklichkeit bis jetzt noch nie beobachteten Fall eines durch eine freiwillige endothermische Reaction hervorgebrachten Stromes aus, so lässt sich in Bezug auf das Vorzeichen der electromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes der folgende einfache Satz aussprechen: das Vorzeichen der electromotorischen Kraft oder die Stromrichtung in dem Element, wenn dessen Pole metallisch verbunden sind, ist diejenige, bei welcher die chemischen und sonstigen Kräfte eine Arbeit leisten können, deren Gesamt-

werth positiv ist; die Grösse der electromotorischen Kraft ist, wie wir gesehen haben, dieser Arbeit proportional. Dabei setzen wir stets voraus, dass die Arbeit unmittelbar mit dem Strome zusammenhängt, dass also die chemischen Reactionen durch das Wandern der beiden primären Bestandtheile einer jeden Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung vermittelt werden. Dieser Satz ist nur ein specieller Fall des Principis, dass jedes materielle System aus seinem augenblicklichen Zustande im allgemeinen in eine stabile Gleichgewichtslage mit Verrichtung von positiver Arbeit überzugehen strebt. Wenn nämlich in einem begrenzten materiellen System die Verrichtung einer negativen Arbeit auf Kosten des ursprünglichen Vorraths kinetischer Energie ausgeschlossen ist, (wie es in einem galvanischen Elemente der Fall zu sein scheint), so werden die in demselben wirkenden Kräfte immer eine positive Arbeit verrichten, sobald nur die Möglichkeit dazu eintritt. Ein ursprünglich ruhender schwerer Körper z. B. fällt, sobald er frei wird, weil durch sein Freiwerden der Schwerkraft die Möglichkeit dargeboten wird, eine positive Arbeit zu leisten. Ebenso wird, sobald wir den Stromkreis schliessen, den chemischen Kräften in dem Elemente das Verrichten einer positiven Arbeit durch Vermittelung eines galvanischen Stromes möglich; folglich werden auch die Kräfte diese Arbeit leisten, und ein Strom wird durch den Schliessungskreis gehen. In den Leitern zweiter Classe, in welchen das, was wir Electricität nennen, sich nicht anders als mit den Körperatomen oder Atomgruppen (Ionen) bewegen kann, sind die auf die letzteren einwirkenden ponderomotorischen und die electromotorischen Kräfte eigentlich identisch. Jede Ursache, welche den Körperatomen eine gewisse, unter den gegebenen Umständen mögliche, mit einer bestimmten Richtung zusammenhängende Bewegung ertheilt, ist zugleich eine electromotorische Kraft. Am deutlichsten sieht man das in dem verhältnissmässig einfachen Falle der Einwirkung einer der Grösse und Richtung nach constanten mechanischen Kraft, z. B. der Schwerkraft (vgl. oben). Die Einwirkung chemischer Kräfte ist insofern complicirter, als dieselben unbekannte Functionen der gegenseitigen Entfer-

nung und der speciellen Beschaffenheit der aufeinander wirkenden Atome sind.

Die Existenz der thermoelectrischen Ströme scheint auf den ersten Blick gegen die Allgemeinheit unserer Sätze und zu Gunsten der Contacttheorie zu sprechen. Doch beweist diese Existenz durchaus nicht ein Vorhandensein einer von der Temperatur abhängigen endlichen Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen in Contact (wie es oft angenommen wird), da diese Ströme auch ohne diese Annahme erklärt werden können, wie es durch F. Kohlrausch¹⁾ in sehr sinnreicher Weise geschehen ist. Die Möglichkeit einer Arbeit ist hier nämlich nicht ausgeschlossen, da die verschiedenen Theile des Schliessungskreises ungleiche Temperaturen haben, und die Uebertragung von Wärme von einem wärmeren Körper auf einen kälteren nach dem Clausius'schen Satz von Arbeit begleitet sein kann. Ueber die Natur dieser Arbeit im betrachteten Falle wissen wir freilich nichts mit Gewissheit. Kohlrausch's Hypothese ist vielleicht nicht die einzig mögliche; doch beweist sie jedenfalls, dass die Annahme der Contactelectricität zur Erklärung der Thermoströme nicht nöthig ist. Zwischen zwei unendlich nahen Punkten der beiden Metalle, die nur eine unendlich kleine Temperaturdifferenz besitzen, kann der Uebergang der Wärme nur von einer unendlich kleinen Arbeitsleistung begleitet sein. Unseren Sätzen gemäss kann zwischen ihnen also keine endliche Potentialdifferenz bestehen. Die electromotorische Kraft der Thermoströme muss also, wie es auch Kohlrausch annimmt, eine auf eine endliche Strecke des Leiters vertheilte sein, ähnlich der electromotorischen Kraft der Induction oder derjenigen, die in einer verticalen Säule eines Electrolyten auftritt.

Unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich alle nur auf einen geschlossenen Stromkreis. Ob, wenn die Richtigkeit derselben zugestanden wird, irgend ein triftiger Grund vorhanden bleibt, in einem nichtgeschlossenen Kreise, resp. zwischen zwei einfach in Contact stehenden Metallstücken

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156**. p. 601. 1875.

eine Potentialdifferenz anzunehmen, überlasse ich dem Leser selbst zu entscheiden. Die Frage über die Contactelectricität ist in letzterer Zeit wieder der Gegenstand zahlreicher und sorgfältiger Experimentaluntersuchungen gewesen. F. Exner¹⁾, J. Brown²⁾, Schulze-Berge³⁾, Pellat⁴⁾ und andere haben, von verschiedenen theoretischen Ideen geleitet, sich mit derselben beschäftigt. Die grossen Schwierigkeiten der Versuche (namentlich das Eliminiren aller störenden Nebenumstände) einerseits, und die Meinungsverschiedenheiten in Bezug auf die richtige Interpretation derselben andererseits bewirken, dass uns bis jetzt eine sichere thatsächliche Basis zur Entscheidung dieser wichtigen Frage fehlt. Es scheint aber, dass alle zweifellos constatirten Thatsachen auf diesem Gebiet auch ohne die Annahme einer Potentialdifferenz beim Metallcontact, einfach durch die Einwirkung des umgebenden Mediums, resp. durch die Bildung einer Oberflächenschicht von Feuchtigkeit, verdichtetem Gas u. s. w. zwischen welcher Schicht und dem Metall eine Potentialdifferenz besteht, erklärt werden können. Ich will noch hervorheben, dass die letztgenannte Potentialdifferenz nicht nur von einer chemischen Wirkung herrühren kann, sondern möglicherweise von jedem anderen Process, der als eine Arbeit aufgefasst werden kann. Ein solcher ist z. B. das Verdichten von Gas an der Oberfläche, das Eindringen desselben in das Metall u. s. w. Es muss nur untersucht werden, ob dieser Process zu denjenigen gehört, welche in einem geschlossenen Kreise einen Strom, in einem offenen also eine Potentialdifferenz hervorbringen können. Wie wir gesehen haben, scheinen nicht einmal alle chemischen Processe zu dieser Kategorie zu gehören. Die Potentialdifferenz kann hier jedenfalls nur bestehen, so lange das Fortdauern des Processes möglich ist. Ist ein Gleichgewichtszustand eingetreten, hat sich z. B. das Metall mit Gas

1) F. Exner, Wied. Ann. 9. p. 591. 1880. 10. p. 265. 1880. 11. p. 1036. 1880.

2) J. Brown, Phil. Mag. (5) 6. p. 142. 1878. 7. p. 109. 1879.

3) Schulze-Berge, Wied. Ann. 12. p. 293. 1881.

4) Pellat, Journ. de Phys. 9. p. 145. 1880. 10. p. 68. 1881.

gesättigt, oder die Oberflächenschicht schon gebildet, und findet keine eigentliche chemische Wirkung statt, muss die Potentialdifferenz verschwinden. Man sieht daher, wie sehr die Vorgänge hier complicirt sein können. Ich glaube daher, dass die vorhergehenden Betrachtungen nicht ganz überflüssig sein dürften, sei es nur dadurch, dass sie die Veranlassung sein könnten, die Frage von einem anderen Standpunkte aus in Angriff zu nehmen.

Berlin, Februar 1882.

III. *Ueber galvanische Polarisirung und über das Smee'sche Element; von William Hallock.*

(Hierzu Taf. I Fig. 11 u. 12.)

§ 1. Einleitung.

Den Ausgangspunkt des ersten Theiles vorliegender Untersuchung bildete die wiederholt beobachtete und durch sorgfältige Versuche bestätigte Thatsache, dass die electromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes, verglichen mit derjenigen eines Daniell'schen Werthe ergibt, die von dem sogenannten „theoretischen Werthe“ 0,75 D., je nach der Bestimmungsweise im positiven und negativen Sinne, sehr beträchtlich abweichen. Die Compensationsmethode, sowie diejenige mit Galvanoskop und grossem Widerstande führt zu bedeutend grösseren Werthen, mit Galvanoskop und kleinem Widerstand (bis 300—400 S.-E.) dagegen zu bedeutend kleineren, selbst dann, wenn die Säure frisch und die Platinplatte frisch platinirt ist.

Es sind in neuerer Zeit verschiedene Arbeiten erschienen, die sich mit „inconstanten“ Elementen beschäftigen. Insbesondere ist das Smee'sche Element einer genaueren Untersuchung unterworfen worden von Hrn. Exner¹⁾ und

1) F. Exner, Wien. Ber. **80**. 1879 und Wied. Ann. **10**. p. 265. 1880.

Hrn. Fromme¹⁾, deren Resultate aber schwer in Einklang zu bringen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Hrn. Prof. F. Kohlrausch unternommen, und ich möchte ihm bei dieser Gelegenheit meinen innigsten Dank aussprechen für seine freundlichste Unterstützung während ihrer Ausführung. Die Arbeit soll weitere Beiträge über die Wirkungsweise des Smee'schen Elementes liefern. Es lag zunächst im Plan dieser Untersuchung, die bisherige Erklärungsweise, namentlich diejenige von Hrn. Exner und Fromme, einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen und durch weitere Versuche zu finden, welche Erklärung den Thatsachen am besten entspricht.

Im Zusammenhange mit dieser Frage steht die zweite, ob man die electromotorische Kraft eines galvanischen Elementes oder diejenige einer polarisirten Zersetzungszelle von vornherein aus der Wärmetönung der dabei stattfindenden chemischen Prozesse berechnen kann. Mit dieser Frage beschäftigt sich der zweite Theil dieser Arbeit; darin wurde versucht, die schon vorhandenen Werthe der electromotorischen Kraft der Polarisation zu controliren, sowie neue zu ermitteln, um möglichst viele übereinstimmende oder nichtübereinstimmende Daten zwischen der Beobachtung und der Berechnung zu erhalten.

§ 2. Apparate.

In Ermangelung eines allen Ansprüchen genügenden Electrometers wurde bei den Versuchen ein Galvanometer mit Benutzung von grossen Widerständen in Gebrauch genommen. Das Instrument war ein Wiedemann'sches Spiegelgalvanometer mit Multiplicatorrollen von 17800 Windungen und 6700 S.-E. Widerstand. Der ringförmige Magnet, sehr stark gedämpft und von kleiner ($t = 1,1$ Sec.) Schwungsdauer, kam selbst bei grossen Ausschlägen schon nach 4 bis 6 Secunden zur Ruhe. Zur Charakterisirung der

1) C. Fromme, Sep.-Abdr. a. d. 20. Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde u. Wied. Ann. **12**. p. 399. 1881.

Empfindlichkeit des Instrumentes will ich bemerken, dass dasselbe ohne Astasirung des Magnets bei einem Scalenabstande von 2 m und bei 330 000 S.-E. Widerstand für ein Daniell einen Ausschlag gab von 170 Scalenth.

Da zur Herstellung des erforderlichen Widerstandes von mehreren hunderttausend Einheiten ein Drahtwiderstand zuerst nicht vorhanden, und überdies die Frage nicht ohne Interesse war, inwiefern man auch bei grösseren Ansprüchen auf Genauigkeit einen Drahtwiderstand durch ein anderes Material ersetzen kann, habe ich den Versuch gemacht, einen flüssigen Widerstand herzustellen, der auch die nöthige Unveränderlichkeit mit der gewünschten Genauigkeit vereinigt.

Die Idee war zwar keineswegs neu. Der Widerstand einer Flüssigkeitssäule ist schon öfters bei Untersuchungen benutzt worden, aber so weit mir bekannt, nur da, wo es nicht so sehr auf Genauigkeit ankam. So hat z. B. Hr. Hittorf¹⁾ eine Jodcadmiumlösung zwischen Cadmiumelectroden gebraucht, um einen Widerstand von 3 500 000 S.-E. zu erhalten. In ähnlicher Weise hat Hr. Exner²⁾ ZnSO_4 -Lösung zwischen amalgamirten Zinkelectroden benutzt. Den Widerstand berechnet er aus den Dimensionen der Capillarröhren, indem er als mittleren Querschnitt des Rohres das arithmetische Mittel aus den beiden Endquerschnitten annimmt. Die Röhren wurden durch Ausziehen eines weiteren Rohres hergestellt; die zwei Enddurchmesser waren zuweilen sehr verschieden, in einem Falle z. B. 0,136 und 0,216 mm. Infolge dieser Bestimmungsmethode glaube ich, dass die Resultate wohl keine Ansprüche auf Genauigkeit machen können, trotzdem sie bis auf ein Zehntausendstel eines Procentes angegeben sind, um so mehr, als ja auch die Temperatur der Flüssigkeit überhaupt nicht berücksichtigt ist.

Der in der vorliegenden Untersuchung gebrauchte Widerstand war derjenige einer weingeistigen ZnCl_2 -Lösung zwischen amalgamirten Zinkelectroden und wurde mit der

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 563. 1879.

2) F. Exner, Wien. Ber. 84. p. 528—529. 1881.

Wheatstone'schen Brücke in dem Verhältniss 1000 zu 10000 bestimmt. Die Länge des Capillarrohres war ungefähr 200 mm, der Durchmesser etwa 1 mm. Die Lösung war concentrirt. Wasserhaltiger Alkohol als Lösungsmittel wurde vorgezogen, weil sich in einer Untersuchung von Hrn. F. Kohlrausch¹⁾ herausgestellt hat, dass alkoholische Lösungen weniger durch kleine Verunreinigungen beeinflusst werden als wässerige Lösungen von gleichem Widerstande. ZnCl_2 wurde genommen, weil es in Alkohol mehr löslich ist als die übrigen Zinksalze. Die Form des zuerst gebrauchten Gefässes sowie ein Querschnitt einer Electrode sind in Fig. 11 A und a angegeben.

Um zu beweisen, dass die Polarisation der Electroden wirklich zu vernachlässigen war, wurden beide in ein mit der Lösung gefülltes Gefäss gesetzt und ein starker Strom durchgeläitet; die Polarisation ergab sich selbst dann zu nur 0,01 D.; und als mir später ein Drahtwiderstand von 200 000 S.-E. zur Verfügung stand, zeigte eine Reihe von parallelen Versuchen, dass der Gebrauch von flüssigen Widerständen keine andere Fehlerquelle mit sich brachte, als ihren grossen Wärmecoëfficienten. Während der drei Monate, über welche meine Bestimmungen sich erstreckten, ist der Widerstand constant geblieben bis auf einen Fehler in der Temperaturbestimmung von $0,1^{\circ}$ C. Einmal beim Hin- und Hertragen, um andere Klemmen anzulöthen, ist der Widerstand um ca. 2 Proc. grösser geworden, wahrscheinlich weil ein Niederschlag, der sich um die Electroden gebildet hatte, in das enge Rohr gelangte, trotz der in der Verengerung befindlichen Glaswolle.

Infolge dieses Nachtheils der Form A habe ich später die Form C genommen, die aber wieder den Nachtheil besitzt, dass kleine Luftbläschen sich oben unbemerkt ansammeln können, was sich allerdings dadurch unschädlich machen lässt, dass man oben das Rohr etwas ausbaucht. Unbedingt die beste Form ist B, nur bietet die Herstellung des Gefässes einige Schwierigkeiten.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 1. 1877.

Nach meinen Erfahrungen kann ich solche Widerstände als sehr empfehlenswerth bezeichnen wegen ihrer Billigkeit und Leichtigkeit der Construction und ihrer für sehr viele Zwecke vollständig ausreichenden Genauigkeit und Unveränderlichkeit. Der Widerstand ist sehr leicht in beliebiger Grösse durch verschiedene Länge des Capillarrohrs oder durch den Wassergehalt des Alkohols und die dadurch aufgelöste Salzmenge herzustellen. Um die Temperatur genau zu bestimmen und constant zu erhalten, musste man das Ganze in ein Gehäuse einschliessen oder in ein Wasserbad stellen.

Es könnte gegen die Anwendbarkeit des Galvanometers an Stelle des Electrometers ein Bedenken insofern entstehen, als ja durch den Strom ein Abfall der Polarisation eintreten muss. Es lässt sich indessen schon von vornherein leicht überschlagen, dass dieser Abfall bei grossem Widerstande im Schliessungskreise für die erste Zeit kaum nachweisbar sein wird. So würde z. B. bei einer electromotorischen Kraft der Polarisation gleich 1 Bunsen und bei einem Widerstande im Schliessungskreise von 150 000 S.-E. bloss 0,1 cmm Wasserstoff in der Minute verbraucht werden. Dass diese Quantität bei den noch stark beladenen Platten nur einen unbedeutenden Einfluss ausübt, ist zu erwarten.

Ich habe mich aber auch durch Versuche überzeugt, dass das oben Gesagte wirklich zutrifft.

Dazu wurden zwei platinirte Platinplatten zweimal gleich stark polarisirt. Das eine mal wurden die Platten durch einen Schliessungskreis von 150 000 S.-E. geschlossen und der Stand der Nadel jede Minute abgelesen. Das andere mal wurde der Strom jede Minute bloss während sechs bis acht Secunden geschlossen und gleich wieder geöffnet. Die in beiden Fällen beobachteten Ausschläge sind in Curve I, resp. Curve II (Fig. 12) graphisch dargestellt. Man sieht, dass diese Curven erst nach 17 Minuten merklich auseinander gehen, woraus folgt, dass in der That der Einfluss eines so schwachen Stromes auf den Verlauf der Polarisation während der ersten Minuten verschwindend ist.

Einen Vortheil hat wohl die Anwendung des Electro-

meters im Vergleich zum Galvanometer, der darin besteht, dass man mittelst einer raschen Wippenbewegung das Electrometer laden und dadurch einen Ausschlag beobachten kann, welcher derjenigen Polarisation entspricht, die unmittelbar nach Oeffnen des primären Stromes auftritt. Dagegen ist das Electrometer nicht so bequem wie ein Galvanometer, weil es eine lange Schwingungsdauer und sehr schwache Dämpfung besitzt.

Der gebrauchte Commutator war ein Weber'scher Quecksilber-Commutator, in der Form wie sie von E. Hartmann in Würzburg, angefertigt werden. Das bewegliche Brett ist so niedrig gestellt, dass der Stromwechsel sehr rasch und nöthigenfalls ohne Unterbrechung des Stromes geschehen kann. An dem Brett ist oben eine Einrichtung angebracht, durch welche man, wie es oft sehr bequem ist, die zwei inneren Klemmschrauben mit einander verbinden kann.

§ 3. Versuche über die Zunahme der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, steigt die electromotorische Kraft des Smee'schen Elementes über den normalen Werth von $E = 0,75$ D., wenn der Widerstand im Schliessungskreise gross ist.

Nach Exner¹⁾ soll diese Thatsache darin ihren Grund haben, dass der an der Platinplatte nascirende Wasserstoff durch den in der Säure gelösten Sauerstoff oxydirt und dadurch die Wärmetönung erhöht wird.

Die Frage würde sich in einfacher Weise entscheiden lassen, wenn es gelingen würde, ein vollständig gasfreies Element herzustellen. Dies ist jedoch, wie Hr. Exner selbst erwähnt, sehr schwer. Die Methode, die er anwendet, das Element eine Zeit lang in kurzem Kreise zu schliessen, entfernt wohl den Sauerstoff durch Verbrauch desselben zur Oxydation des Wasserstoffes, macht aber das Element keineswegs gasfrei, da ja der Wasserstoff in beträchtlichen Mengen im Element zurückbleibt.

1) F. Exner, Wien. Ber. **80**. 1879 und Wied. Ann. **10**. p. 265. 1880.

Die Art und Weise, wie ich bestrebt war, obige Frage zu lösen, war folgende.

Ein Streifen Zinkblech 1×6 cm, und ein Platindraht, 0,1 cm Durchmesser, 5 cm Länge, in dem Kork einer 100 cm Kochflasche befestigt, bildeten das Element. Dasselbe, frisch mit 5% Schwefelsäure gefüllt, gab bei 150 000 S.-E. Widerstand im Schliessungskreise $E = 1,07$ D., dagegen in einem kurzen Kreise von 0,2 S.-E. äusseren Widerstand in der ersten Minute $E = 0,71$ D., sie sank aber in drei Minuten auf $E = 0,25$ D., in 22 Minuten auf $E = 0,057$ und in 70 Minuten auf $E = 0,03$ D. Diese kleineren Werthe dürfen jedoch nur als angenähert angesehen werden, da sie mittelst einer Tangentenbussole in einem Kreise von bloß 0,2 S.-E. äusserem Widerstande bestimmt wurden. Während der Widerstand des Elements etwa 4,5 S.-E. betrug. Daher sind infolge der Unsicherheit in der Bestimmung des inneren Widerstandes eines inconstanten Elementes und der Aenderungen desselben die angegebenen electromotorischen Kräfte nicht als streng genau zu betrachten. Im Verlaufe des Versuches, als die electromotorische Kraft auf $E = 0,12$ D. herabgesunken war, wurde constatirt, dass dieselbe wieder auf ca. 0,65 D. gesteigert und erhalten werden konnte durch heftiges Schütteln; beim Aufhören sank sie sofort wieder auf $E = 0,12$ D. Um nun die in der Säure gelösten Gase durch Wasserstoff zu verbrauchen oder zu verdrängen, wurde das Element durch einen kurzen Draht geschlossen und 19 Stunden stehen gelassen; die electromotorische Kraft in einem Kreise von 150 000 S.-E. bestimmt, ergab sich sodann constant $E = 0,69$ D. Darauf wurde das Element über die Flamme gebracht und 20 Minuten im lebhaften Kochen gehalten, um den Wasserstoff möglichst zu vertreiben. Zu diesem Zwecke trug der Kork ein enges 4 cm langes Rohr, um die Gase und Dämpfe austreten zu lassen. Um die Möglichkeit, dass Sauerstoff aus der Luft wieder in die Säure aufgenommen wird, möglichst fern zu halten, wurde eine 1 cm dicke Schicht Petroleum, und zwar während des Siedens über die Flüssigkeit gegossen. Darauf wurde das Element zugesiegelt, abgekühlt und die electromotorische

Kraft bestimmt. Nach 5 Sec. war $E = 0,86$ D. gefunden. das Element war geschlossen gelassen und

nach 15 Sec. war $E = 0,70$ D. gefunden,

„ 1 Min. „ $E = 0,68$ „ „

„ 10 „ „ $E = 0,70$ „ „ .

Das Element wurde dann auseinander genommen, und eine Bestimmung ergab 3 Proc. freie Schwefelsäure, während ursprünglich 5 Proc. vorhanden waren.

Der Versuch wurde sodann wiederholt. Das Element wurde wieder frisch zusammengestellt und 18 Stunden kurz geschlossen gelassen; die electromotorische Kraft durch 150 000 S.-E. ergab sich dann in der ersten Minute $E = 0,51$ D., stieg aber in sechs Minuten bis $E = 0,70$ D. und blieb zwischen $E = 0,70$ D. und $E = 0,73$ D. Nach Aufgiessen von Petroleum und 20 Minuten langem Kochen war sie im Kreise von 150 000 S.-E. $E = 1,01$ D., sank aber in vier Minuten bis auf $E = 0,88$ D., während das Element geschlossen blieb, und

in 26 Min. bis auf $E = 0,83$ D.

„ 140 „ „ „ $E = 0,73$ „.

Das Ansteigen der electromotorischen Kraft über den theoretischen Werth hinaus, wie es bei diesen beiden Versuchen übereinstimmend beobachtet wurde, muss wohl als genügender Beweis angesehen werden, dass diejenigen Werthe der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes die über dem normalen liegen, nicht ihren Grund in der Gegenwart von Sauerstoff haben, da ja dessen Zutritt verhindert wurde, sondern in der Abwesenheit, resp. in dem kleinen Werthe der Gegenkraft der Wasserstoffpolarisation. Für letztere Auffassung spricht auch das oben erwähnte Ansteigen der electromotorischen Kraft durch heftiges Schütteln, was nur in dem mechanischen Wegschaffen des Wasserstoffes seinen Grund haben kann; in der That war das Rohr im Korke viel zu lang und eng, und die Wasserstoffentwicklung eine zu lebhaft, als dass man annehmen konnte, es stamme von dem hineindiffundirten Sauerstoffe der Luft her.

Es lag der Gedanke nahe, den Sauerstoff einfach auch

dadurch zu entfernen, dass man die Flüssigkeit längere Zeit unter Kohlensäure hält. Aber auch in diesem Falle wäre das Element keineswegs gasfrei gemacht, da ja wieder Kohlensäure in die Flüssigkeit eintreten würde, und obwohl es wahrscheinlich ist, dass letztere in geringerem Grade activ ist, sind wir doch nicht berechtigt zu sagen, dass sie sich vollkommen passiv verhält.

Diesem Gedanken entsprechend, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen der Sauerstoff durch Kohlensäure ersetzt war. Das Platin und Zink befanden sich dabei in getrennten Gefässen, und die Kohlensäure wurde durch das die Platinplatte enthaltende Gefäss geleitet. Die electromotorische Kraft, nachdem sie durch Schliessen in einem kurzen Kreise bedeutend unter den normalen Werth gesunken war, stieg in einem langen Kreise stets über diesen Werth hinaus.

Es folgt also auch aus diesen Versuchen, dass die electromotorische Kraft des Smee'schen Elementes auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff den normalen Werth überschreiten kann, und dass somit die über dem normalen liegenden Werthe nicht durch Einwirkung von Sauerstoff — wie es Hr. Exner thut — erklärt werden können.

Ich will aber mit diesen Versuchen durchaus nicht beweisen, dass diejenigen Gase, die in der Flüssigkeit gelöst vorhanden sind, die aber nicht direct zur Polarisation beitragen, z. B. Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w., keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft des Elementes ausüben, sondern, dass dieser Einfluss zu klein ist, als dass man die beobachteten grossen Schwankungen derselben dadurch erklären könnte.

Dass solche gelöste Gase die Kraft des Elementes in merklicher Weise beeinflussen, zeigt folgender Versuch.

Ein Element wurde so unter einer oben mit zwei Hähnen versehenen Glasglocke aufgestellt, dass durch Hinzuführen von Gasen die Säure von den Platten ferngehalten werden konnte so dass sie erst beim Oeffnen eines Hahnes stieg und das Element in Wirkung setzte. Auf diese Weise wurden die Platten sieben Stunden in einer fortwährend wechsell-

den Atmosphäre von Wasserstoff gehalten; beim Hereinlassen der Säure ergab sich die electromotorische Kraft durch 150 000 S.-E. nach fünf Secunden zu $E = 0,87$ D. nach einer Minute zu $E = 0,92$ D., nach zehn Minuten zu $E = 0,95$ D.

Die Säure wurde nochmals durch Wasserstoff vertrieben; wenn nach acht Minuten die Säure eingelassen wurde, ergab sich nach 5 Secunden $E = 0,84$ D., nach 30 Secunden $E = 0,91$ D., nach zehn Minuten $E = 0,97$ D., und nach 40 Stunden $E = 0,99$ D. Beim Durchleiten von Luft stieg sie auf $E = 1,06$ D., wurde der Luftstrom durch einen Kohlensäurestrom ersetzt, so sank sie bis $E = 0,93$ D., stieg aber bis auf $E = 1,05$ D. beim nochmaligen Durchleiten von Luft.

Ob dieser Unterschied zwischen der Kraft des Elementes, wenn Luft und wenn Kohlensäure durchgeleitet wird, in einer Oxydation des Wasserstoffes oder in einer theilweise entgegengesetzten Polarisirung der Platte durch Sauerstoff zu suchen ist, kann aus diesem Versuche nicht entschieden werden; es folgt aber daraus, dass die in der Säure gelösten Gase die electromotorische Kraft merklich beeinflussen.

Dieser Versuch zeigt auch, wie die electromotorische Kraft verkleinert werden kann durch Sättigen des Platins mit Wasserstoff, ohne die Säure ihres Sauerstoffes zu berauben. Wäre übrigens dieser Werth $E = 0,83$ D. wegen gelösten Sauerstoffes grösser als $0,75$ D., so hätte er mit der Zeit abnehmen müssen, weil die Säure ihren Vorrath an Sauerstoff verliert und nichts davon aufnehmen kann, da sie sich unter einer Atmosphäre von Wasserstoff befand; dem entgegen hat die Kraft mit der Zeit zugenommen.

§ 4. Versuche über die Abnahme der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes.

Beträgt der Widerstand im Schliessungskreise bei gewöhnlichen Smee'schen Elementen (Pt-Oberfläche 80 qcm) bloss einige Hundert Einheiten inclusive des Elementes und darunter, so ergeben, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, die Bestimmungen der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes Werthe, die beträchtlich unter dem normalen liegen.

Hr. Exner¹⁾ erklärt diese Thatsache dadurch, dass schlechterleitender Zinkvitriol gebildet und wieder zersetzt wird, wodurch der innere Widerstand vergrößert und die Wärmetönung des Elementes verkleinert wird.

Zur Prüfung dieser Erklärungsweise stellte ich folgenden Versuch an.

Eine Zink- und eine Platinplatte stehen in zwei durch ein U-förmig gebogenes Rohr verbundenen Gefässen; die Enden des Rohres sind mit Pergamentpapier zugebunden; das die Platinplatte enthaltende Gefäss ist mittelst eines Deckels geschlossen, durch welchen zwei Röhren zum Durchleiten von Kohlensäure hindurchgehen. Das Element wurde mit verdünnter (5%) Schwefelsäure gefüllt und über das Platin, um den Sauerstoff von demselben fernzuhalten, Kohlensäure geleitet. Im Anfang ergab sich $E = 0,81$ D. in einem Schliessungskreise von 6700 S.-E. und stieg in 50 Minuten auf $E = 0,84$ D. Darauf wurden die Zink- und Platinplatte, um den in der Flüssigkeit etwa noch gelösten Sauerstoff durch Wasserstoff zu entfernen, durch einen kurzen Draht verbunden und 16 Stunden geschlossen gelassen. Dann wurde die electromotorische Kraft des Elementes im-oben genannten Schliessungskreise von 6700 S.-E. bestimmt zu $E = 0,31$ D., sie stieg in fünf Minuten auf $E = 0,61$ D., in fünf Stunden auf $E = 0,70$ D., in 30 Stunden auf $E = 0,83$ D.; darauf wurde die Verbindung unterbrochen, das Element luftdicht zugekorkt und zwei Tage stehen gelassen, dabei stieg seine Kraft weiter auf $E = 0,92$ D. und nach 14 Tagen auf $E = 1,07$ D. Eine Analyse der Flüssigkeit, in welcher sich das Platin befand, ergab keine Spur von Zinkvitriol, was durch die zwei Diaphragmen und das U-förmige Rohr hätte durchwandern müssen, um zur Platinplatte zu gelangen.

Durch diesen Versuch ist es klar, erstens, dass der kleine Werth $E = 0,31$ D. nicht daher rührt, dass das Zink des Zinkvitriols an der Platinplatte niedergeschlagen und dabei die Wärmetönung des Elementes verkleinert wird, da sonst die Analyse die Gegenwart von Zink am Platin hätte nach-

1) F. Exner, Wien. Ber. 80. 1879 und Wied. Ann. 10. p. 265. 1880.

weisen müssen; zweitens auch nicht daher, dass der innere Widerstand des Elementes durch die Bildung von Zinkvitriol merklich vergrössert wurde, weil die electromotorische Kraft sofort auf $E = 0,61$ D. und $E = 0,70$ D. stieg, während Kohlensäure noch durchgeleitet, und dabei die Auflösung von Sauerstoff verhindert wurde. Es ist der wegen des grossen inneren Widerstandes und der grossen (ca. 80 qcm) Platinoberfläche geringen Wasserstoffdichtigkeit an der Platinplatte zuzuschreiben, dass die Kraft dieses Elementes nicht unter $E = 0,31$ D. zu bringen war ohne Anwendung anderer Elemente.

Infolge dieser Thatsachen sind wir auf die alte allgemein acceptirte Erklärungsweise zurückgewiesen und müssen immer noch den Grund der kleineren Werthe der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes in der Wasserstoffpolarisation der Platinplatte suchen.

Es spricht auch sehr für die oben erwähnte Erklärungsweise, welche die Schwankungen der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes den verschiedenen Werthen der Stromdichtigkeit an der Platinplatte zuschreibt, die Aehnlichkeit im Verlaufe zwischen dem Verschwinden der Wasserstoffpolarisation einerseits und dem Ansteigen der electromotorischen Kraft eines Smee's, wenn es von einem kurzen in einen langen Schliessungskreis umgeschaltet wird andererseits, welche sich durch verschiedene gemeinschaftliche Eigenschaften leicht erkennbar macht. Je länger z. B. die Wasserstoffentwicklung an der Platinplatte dauert, desto langsamer ändert sich nachher die electromotorische Kraft. Die Thatsache, dass bei dem Smee'schen Element auch wie bei der Polarisation, die electromotorische Kraft verschieden ausfällt je nachdem die Platte blank oder platinirt ist, spricht auch dafür, dass seine Kraft eher eine Function von der gesammten Oberfläche der Platte als von der unmittelbar umliegenden Flüssigkeitsmenge und den darin gelösten Gasen ist.

§ 5. Allgemeines über Bestimmung der Polarisation.

Die Art und Weise, in welcher man, sei es mit einem Galvanometer oder auch mit einem Electrometer den Maximal-

betrag der Polarisation bestimmen kann, ist eine doppelte: entweder bestimmt man diesen Betrag, während noch der polarisirende Strom geschlossen ist, oder man unterbricht den polarisirenden Strom und beobachtet den Betrag der Polarisation in bestimmten Zeitmomenten kurz nach der Unterbrechung und leitet aus diesen Bestimmungen jenen Maximalbetrag ab. Die meisten Beobachter verfahren meines Wissens nach dieser zweiten Methode; dabei begnügen sie sich, als den Maximalbetrag der Polarisation denjenigen anzunehmen, den man kurz nach Unterbrechung des primären Stromes thatsächlich beobachtet hat. So sagt z. B. Hr. Exner¹⁾: „Die Polarisation verschwindet auch im ungeschlossenen Zustand mit der Zeit, allein der Vorgang ist dabei doch so stark verzögert, dass jede einfache mit der Hand zu regulirende Wippenbewegung vollkommen ausreicht, den ganzen Betrag der Polarisation am Electrometer erkennen zu lassen,“ und wieder: „es genügt aber, wie man sich durch die Versuche leicht überzeugt, ein ganz langsames Umlegen der Wippe mit der Hand unter allen Umständen.“ Diese Annahme hat auch Hr. Beetz²⁾ gerechtfertigt gefunden. Dem gegenüber sagt Hr. Fromme³⁾: „Will man wirklich den Maximalwerth erhalten, so ist es unbedingt nöthig, die Polarisation während der Dauer des primären Stromes zu bestimmen.“ Nach meinen Erfahrungen muss ich gestehen, dass die Bestimmungen bei offenem polarisirenden Strom mir nur dann als sicher erscheinen würden, wenn sie unmittelbar nach Unterbrechung des primären Stromes angestellt werden könnten, was aber nicht möglich ist, da sowohl das Electrometer als auch das Galvanometer zur Einstellung beträchtliche Zeit gebraucht. In der That ist der Abfall der Polarisation keineswegs, wie Hr. Exner sagt, stark verzögert, sondern im Gegentheile in den ersten

1) F. Exner, Wien. Ber. 78. 1878 und Wied. Ann. 5. p. 388. 1878.

2) W. Beetz, Wied. Ann. 10. p. 348. 1880. u. Münch. Ber. p. 429. Mai 1880.

3) C. Fromme, Sep. Abdr. a. d. 20. Ber. der Oberh. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk., u. Wied. Ann. 12. p. 399. 1881.

Secunden recht erheblich. Als Beispiel möge folgende Beobachtung dienen, bei welcher die Polarisation bei fünfprocen-tiger Schwefelsäure zwischen Gaskohlenelectroden bestimmt wurde. Die Zeit ist in Secunden und die electromotorische Kraft in Daniells gegeben:

Zeit: 0, 2, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 480,
Kraft: 1,92, 1,77, 1,63, 1,54, 1,49, 1,43, 1,39, 1,28, 1,20, 1,00.

Der Werth „0“-Secunden ist derjenige bei geschlossenem primären Strome.¹⁾ Man sieht aus diesen Zahlen, dass schon nach zwei Secunden die Abnahme der Polarisation eine ganz beträchtliche ist. Man müsste also unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes beobachten, was höchstens dadurch erreichbar wäre, dass man die Wippe wiederholt rasch um- und zurückschlägt, um dem Electrometer, welches ja zur Einstellung beträchtliche Zeit braucht, nach und nach diejenige Ladung zu geben, welche der kurz nach dem Oeffnen des primären Stromes auftretenden electromotorischen Kraft der Polarisation entspricht.

Bei meinen Versuchen konnte dieses Verfahren nicht angewandt werden, da ich mit einem Galvanometer arbeitete; deswegen zog ich es vor, die Polarisation bei geschlossenem primären Strome zu beobachten. Des Vergleichs wegen bestimmte ich dieselbe auch nach dem Unterbrechen des primären Stromes, wobei ich die Beobachtung möglichst bald nach der Unterbrechung, in der Regel nach zwei bis fünf Secunden, anstellte. Eine andere Schwierigkeit trat jedoch bei dieser Bestimmungsmethode mit geschlossenem primären Strome auf. Zu dem Polarisationsstrome durch das

1) Der zeitliche Verlauf des Verschwindens der Polarisation ist auch von Hrn. W. Beetz (Pogg. Ann. 79. p. 106. 1850) und neulich von Hrn. A. Witkowski (Wied. Ann. 11. p. 759 1880) untersucht worden, deren Resultate mit obigen in befriedigender Uebereinstimmung stehen. Witkowski liess eine Anzahl Secunden vergehen zwischen dem Oeffnen des primären Stromes und der betreffenden Bestimmung, und seine Curven stehen in vollkommener Uebereinstimmung mit denjenigen, die ich bei ähnlichen Versuchen gewonnen habe, z. B. mit Curve II, die das Verschwinden der Wasserstoff-Sauerstoffpolarisation des Platins angibt und die Seite 60 beschrieben worden ist.

Galvanometer gesellt sich nämlich ein Zweigstrom des polarisirenden Stromes und verstärkt denselben; es geht auch ein Zweigstrom des Polarisationsstromes rückwärts durch die polarisirende Säule. Dass diese zwei Zweigströme nur unter besonderen und selten vorkommenden Umständen zu vernachlässigen sind, leuchtet sofort ein, wenn man berechnet, wie die Intensität dieser Zweigströme von den vorhandenen Widerständen abhängt. Sei E die polarisirende Säule, γ ihr Widerstand plus denjenigen der Zuleitungsdrähte bis zum Voltmeter, w der Widerstand des letzteren, und W derjenige des Galvanometerkreises gleich 150 000 S.-E. oder 330 000 S.-E.; sei ferner i die Stromintensität im Galvanometer und i' diejenige in γ , i'' diejenige in w , I diejenige, wenn die polarisirende Säule einfach durch $(\gamma + W)$ geschlossen wird, ohne Verbindung im Voltmeter, d. h. $I = E/(\gamma + W)$. Wenn wir jetzt die electromotorische Kraft der Polarisation mit P bezeichnen, so erhalten wir nach den Ohm'schen Gesetzen, $E = i'\gamma + iW$; $P = -i''w + iW$, und $i = i' - i''$:

$$P = \frac{W + \gamma}{\gamma} \cdot w \cdot i - E \frac{w}{\gamma} + iW \text{ oder } P = (i - I) \frac{W + \gamma}{\gamma} w + iW,$$

oder, wenn wir $\gamma = 100$ gegen $W = 330\,000$ vernachlässigen:

$$(1) \quad P = W \left[i - \frac{w}{\gamma} (i - I) \right].$$

Hieraus folgt, dass wir nur dann $P = Wi$ setzen, d. h. die Zweigströme vernachlässigen dürfen, wenn w gegen γ zu vernachlässigen ist, was selten vorkommt, da bei einer Hydrokette γ kaum auf ein oder zwei Einheiten kommt, und bei einer Noë'schen Säule, welche z. B. von Hrn. Exner¹⁾ gebraucht wurde, γ ca. 6 S.-E.²⁾, jedenfalls nicht mehr ist, dagegen w in den meisten Fällen auch ungefähr dieselbe Grösse erreicht; in vorliegender Untersuchung schwankte w zwischen 0,3 S.-E. und 5,0 S.-E., und γ betrug etwa 0,2 S.-E., und infolge dessen würden die Correctionsfactoren sehr grosse und

1) F. Exner, Wien. Ber. 77. 1878. u. Wied. Ann. 5. p. 388. 1878.

2) W. Beetz, Wied. Ann. 3. p. 4. 1878.

schwer bestimmbare Werthe haben; diese Schwierigkeit wurde jedoch grösstentheils beseitigt durch Einschaltung von 100 S.-E. zu γ . Dadurch wurden obige Factoren viel kleiner und leichter und genauer bestimmbar, und in der That wurden jedesmal γ und w bestimmt und in Rechnung gebracht, und die angeführten Werthe der electromotorischen Kraft der Polarisation wurden sämmtlich nach obiger Formel berechnet.

Die folgende Untersuchung über die electromotorische Kraft der Polarisation bei verschiedenen Electroden und verschiedenen Flüssigkeiten wurde unternommen mit directer Rücksicht auf die Frage, ob in allen Fällen der Werth der Polarisation sich aus der Wärmetönung der stattfindenden chemischen Processe berechnen lässt, und haben daher vorzugsweise den Zweck, diese Frage zu beantworten. Im Zusammenhang damit wurden einige Nebenversuche angestellt.

Herr Exner¹⁾ will z. B. die Verbindungswärme von PtCl_4 annähernd berechnen aus dem Unterschiede zwischen der Polarisation von HCl auf Platin und auf Graphitelectroden — 1,26 D. und 1,60 D. — unter der Voraussetzung, dass alles Chlor zur Bildung von PtCl_4 verbraucht wird. Zur Prüfung dieser Annahme wurde mittelst eines schwachen Stromes Chlor aus verdünnter Salzsäure auf eine gewogene Platinplatte electrolytisch niedergeschlagen; der Strom durchfloss zur gleichen Zeit ein Volumvoltameter. Hätte das Chlor Platin zu PtCl_4 aufgelöst, so hätte die Platte 0,176 g Gewicht verlieren müssen, aber der Unterschied im Gewichte vor- und nachher betrug nur 0,00007 g, lag also innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, mit anderen Worten, es war gar nichts aufgelöst. Derselbe Versuch ist schon früher von Hrn. F. Kohlrausch angestellt worden mit demselben Resultat. Die Differenz, die zwischen der Polarisation auf Platin- und der auf Graphitelectroden fast immer vorhanden ist, ist schwer zu erklären, wenn wir die Electroden, wie es Hr. Exner thut, so lange sie chemisch unverändert bleiben, nur als „Zuleiter“ ansehen wollen, und nicht wie gewöhnlich zugeben, dass sie selbst electrisch erregt werden.

1) F. Exner, Wien. Ber. 78. 1878 und Wied. Ann. 6. p. 353. 1879.

Noch ein anderer Versuch, der nach der chemischen Theorie schwer erklärlich ist, möge angeführt werden. Zwei Platinplatten tauchten in ein offenes Gefäß *A*, welches mittelst eines an den Enden mit Pergamentpapier verschlossenen *U*-förmigen Rohres mit einem zweiten Gefäße *B* verbunden war; das Gefäß *B* enthielt eine dritte Platinplatte und war mit Ausnahme von einem Ein- und einem Ausleitungsrohr luftdicht zugedeckt; die ganze Combination wurde mit 5 procentiger Schwefelsäure gefüllt, und während des ganzen Versuches wurde Kohlensäure durch *B* geleitet, um den Sauerstoff der Luft fern zu halten. Ein starker Strom (drei Bunsen) wurde zwischen den zwei Platten in *A* 30 Minuten lang durchgeleitet, während die Kathode mit der Platte in *B* zu einem Elemente durch das Galvanometer und 150 000 S.-E. verbunden war; es ergab sich sofort seine electromotorische Kraft $E = 0,63$ D., welche während der 30 Minuten auf $E = 0,68$ D. stieg. Dieselbe sank nach dem Oeffnen des primären Stromes in fünf Secunden auf $E = 0,55$ D., in zwei Minuten auf $E = 0,42$ D. und war nach einer halben Stunde noch nicht ganz verschwunden. Ein chemisches Aequivalent für diesen Strom zu finden, ist kaum möglich, wir müssen lieber seinen Grund in dem Uebergang des Wasserstoffs von der stark zu der weniger stark beladenen Platte suchen.

Herr Beetz¹⁾ hat die Potentialdifferenz nachgewiesen zwischen einer reinen und einer mit Wasserstoff umgebenen Platte, selbst wenn die Flüssigkeit durch sorgfältigstes Auskochen und Auspumpen sauerstofffrei gemacht wurde.²⁾

§ 6. Werthe der Polarisation.

Im Folgenden führe ich die bei meinen Versuchen erhaltenen Werthe der Polarisation in Tabellen übersichtlich zusammengestellt an.

1) W. Beetz, Münchn. Ber. Mai p. 429. 1880. und Wied. Ann. **10**. p. 348. 1880.

2) Ueber den Einfluss des Ein- und Ausdringens der Gase in die Electroden auf die Polarisation vergleiche H. Helmholtz, Berl. Ber. p. 288. 1880. F. A. Flemming, Phil. Mag. (5) **1**. p. 142. 1876. und Helmholtz u. Root, Pogg. Ann. **159**. p. 416. 1876.

Tabelle I.

Electrolyte	%	Kohle						Platin						Exner		neu Berech.
		3 Buns. geschl.		2 Buns. geschl.		offen		2 Buns. geschl.		offen		beob.	berech.			
		A	P	A	P	Sec.	P	A	P	Sec.	P					
H ₂ SO ₄	5	0,000	2,02	0,000	1,92	2	1,76	0,000	1,95	5	1,67	1,42	1,43	1,36		
HCl	6	—	—	26	1,54	2	1,45	29	1,33	5	1,16	1,60	1,61	1,57		
NaCl	6	38	2,37	16	2,17	2	2,05	44	1,97	6	1,78	2,08	2,06	2,12		
NaOH	5	43	1,93	22	1,79	4	1,63	—	—	—	—	—	—	1,36		
NaNO ₃	5	39	2,24	16	2,12	3	1,99	23	2,18	5	1,30	—	—	1,91*		
NaJ	5	50	1,48	27	1,43	3	1,36	44	1,24	5	0,97	1,25	1,24	1,07		
Cu(NO ₃) ₂	5	54	1,20	31	1,16	1	1,04	40	1,45	6	1,29	1,11	1,09	1,04*		
CuSO ₄	5	53	1,20	30	1,18	4	1,06	41	1,34	5	0,88	1,13	1,15	1,12		
ZnCl ₂	10	44	1,92	20	1,89	2	1,84	31	1,86	8	1,82	—	—	2,25		
ZnSO ₄	9,8	41	2,07	18	1,99	2	1,90	21	2,26	4	1,88	2,14	2,14	2,12		
MnCl ₂	5	42	2,02 ¹⁾	20	1,91	—	—	30	1,91 ²⁾	5	1,60	—	—	2,55*		
MgSO ₄	5	37	2,32	19	1,91	3	1,68	18	2,39	3	1,62	—	—	2,00*		
AgNO ₃	25	62	0,78	38	0,75	2	0,69	57	0,75	6	0,68	0,42	0,34	0,34*		
Pb(NO ₃) ₂	5	49	1,49	26	1,47	3	1,38	39	1,45	3	1,26 ³⁾	—	—	1,36*		

1) Sank nach 20 Minuten auf $E = 1,88$ D.

2) Die Anodenplatte ward mit einer braunen Schicht bedeckt.

*) Unsicher, weil man die secundären Rückbildungsprozesse nicht kennt.

Tabelle II.

Natur der Electroden	einfache Oberfläche qu	H ₂ SO ₄ 5%				HCl 6%				NaCl 6%			
		2 Buns. geschl.		offen		2 Buns. geschl.		offen		2 Buns. geschl.		offen	
		<i>I</i>	<i>P</i>	Sec.	<i>P</i>	<i>I</i>	<i>P</i>	Sec.	<i>P</i>	<i>I</i>	<i>P</i>	Sec.	<i>P</i>
Platinirtes Platin	28,6	0,000	—	6	1,57	0,000	09	5	1,12	0,000	06	2	1,77
Blankes "	5,3	—	29	5	1,67	—	44	5	1,16	—	28	6	1,78
Bunsen'sche Gaszelle . .	28,0	—	1,95	5	1,53	—	—	10	1,38	—	—	5	2,05
Gebrauchte Lampenkohle .	2,0	—	—	5	1,48	—	—	7	1,45	—	—	10	2,02
Bleistiftgraphit	1,1	0,00	—	—	—	0,00	—	—	—	0,00	—	—	—
		117	2,14	2	1,85	158	1,78	4	1,52	109	2,17	2	1,98
Alte Gaszelle	2,3	0,000	—	—	—	0,000	—	—	—	0,000	—	—	—
Neue " wie geliefert . .	8,0	67	1,93	4	1,62	84	1,63	4	1,43	—	—	4	1,70
" in HCl gekocht . . .	"	20	1,94	4	1,59	—	—	—	—	—	—	—	—
" " H ₂ SO ₄ gekocht .	"	22	1,81	3	1,52	—	—	—	—	—	—	—	—
" " "	"	20	1,92	2	1,76	26	1,54	2	1,45	16	2,17	2	2,05

Tabelle III.

Elektromotorische Kraft der polarisirenden Säure = 1,00 D. 1,72 D. 3,44 D. 5,16 D. 6,88 D.													
Stromdichtigkeit (mm. mg. qmm) im Voltmeter = — 0,00006 0,00037 0,00073 0,00112													
Für H ₂ SO ₄ 5% zwischen Platinplatten, <i>P</i> = — 1,46 D. 1,95 D. 2,01 D. 2,07 D.													
Stromdichtigkeit (mm. mg. qmm) im Voltmeter = 0,000 002 0,00006 0,00019 0,00043 0,00067													
Für NaCl 6% zwischen Kohlenplatten, <i>P</i> = 0,99 D. 1,34 D. 2,17 D. 2,37 D. 2,49 D.													

In Tabelle I enthält die erste Columnne den „Electrolyten“, der zersetzt wurde, die zweite den Procentgehalt (°/o) der Lösung; unter „Kohle“ sind die Werthe für Gaskohlenelectroden (einfache Oberfläche 8 qcm) angegeben, wobei Δ die Stromdichtigkeit (1 qmm als Einheit) an den Electroden bedeutet und P die Polarisation, berechnet nach Formel (1) p. 70. Δ ist berechnet nach der Formel $\Delta = (E - P) / ((w + \gamma) \cdot O)$, wo E die electromotorische Kraft (S.-E) der primären Säule (drei, resp. zwei Bunsen), $(w + \gamma)$ der Widerstand im primären Kreise, und O die Oberfläche der Electrode (800 qmm). Ich habe die einfache Oberfläche genommen, da die Electroden das Gefäss fast vollständig ausfüllten. Auch bei Platin waren sie von einem rechteckig gebogenen Glasstab eingeraht und einander sehr nahe (8 mm) gestellt. Die Werthe der Polarisation P bei „offenem“ primären Strome sind aus demjenigen Ausschlag berechnet, der möglichst bald nach dem Oeffnen der zwei Bunsen beobachtet wurde, die dazwischen verflossene Zeit ist unter „Secunde“ angegeben.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken. In vielen Fällen schien der Werth bei geschlossenem primären Strom der Grenzwert zu sein für die Zeit Null nach dem Oeffnen des Stromes, und daher sank die Nadel verhältnissmässig langsam und kam nicht in Schwingungen beim Unterbrechen der polarisirenden Säule, in solchen Fällen war es möglich, schon nach zwei oder drei Secunden abzulesen. In anderen gerieth die Nadel in Schwingungen, und die erste Ablesung konnte erst nach etwa fünf Secunden gemacht werden. In den Columnen 13 und 14 sind die von Hrn. Exner beobachteten, resp. berechneten Werthe. Die letzte Columnne enthält die von mir berechneten Werthe unter Zugrundelegung der Verbindungswärmen von J. Thomsen¹⁾, wie sie in Richter, Anorganische Chemie, tabellarisch zusammen gestellt sind. Das Schema wonach die Berechnung geschah, war folgendes:

1) J. Thomsen, Kolbe's Journ. 11. p. 18. u. 12. 1875.

Daniell	$\text{ZnSO}_4 - \text{CuSO}_4$ 248,4 - 198,3 =	50,1	1,00 D.
H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 210,7 + 68,3 - 210,7 =	68,3	1,36 D.
HCl	HCl 39,3	39,3	1,57 D.
NaCl	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ 96,5 + 68,3 - 111,8 =	53,0	2,12 D.
NaOH	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{NaOH}$ 223,6 + 68,3 - 223,6 =	68,3	1,36 D.
NaNO_3^*	$2\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3 - 2\text{NaOH}$ 212,4 + 204,9 - 98,2 - 223,6 =	95,5	1,91 D.
NaJ	$\text{NaJ} + \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ 70,3 + 68,3 - 111,8 =	26,8	1,07 D.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^*$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3$ 82,2 + 68,3 - 98,2 =	52,3	1,04 D.
CuSO_4	$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 198,3 + 68,3 - 210,7 =	55,9	1,12 D.
ZnCl_2	ZnCl_2 112,8 =	112,8	2,25 D.
ZnSO_4	$\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 248,4 + 68,4 - 270,7 =	106,0	2,12 D.
MnCl_2^*	MnCl_2 128,0 =	128,0	2,55 D.
MgSO_4^*	$\text{MgSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ 323,0 + 204,9 - 210,7 - 217,2 (in trockenem Zustande)	100,0	2,00 D.
AgNO_3^*	$2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3$ 46,6 + 68,3 - 98,2 =	8,4	0,34 D.
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3$ 97,9 + 68,3 - 98,2 =	68,0	1,36 D.

Die mit einem Stern (*) bezeichneten Werthe sind wegen der Unsicherheit über die stattfindenden secundären Prozesse als sehr unsicher anzusehen. Ob überhaupt und zu welchem Grade secundäre Prozesse die Polarisation beeinflussen, ist noch nicht vollständig bekannt.¹⁾

Tabelle II enthält die electromotorische Kraft der Polarisation für H_2SO_4 , HCl und NaCl zwischen den in der

1) Vergl. über diese Frage: Wied. Galv. 2. (2) p. 498. § 1130-1146. 1874 über primäre und secundäre Wärmevergänge in Zersetzungszellen.

ersten Columnne angeführten Electroden; im übrigen ist sie wie Tabelle I zu verstehen.

Tabelle III gibt die Werthe der Polarisation für anwachsende Kräfte der polarisirenden Säule von 1 D. bis 4 Buns. = 6,88 D. Die erste horizontale Reihe enthält die electromotorische Kraft der primären Säule; die zweite und vierte die Stromdichtigkeit im Voltameter in magnetischem Maasse (mg, mm, qmm) berechnet wie für Tabelle I. Die dritte und fünfte Reihe geben die Werthe der Polarisation für die Electroden und die Electrolyte die in der ersten verticalen Columnne angegeben sind. Bei der Angabe der Polarisation in allen den Tabellen ist Daniell gleich Eins gesetzt.

§ 7. Folgerungen.

Wenn auch, wie bekannt, im allgemeinen die Polarisation mit der Affinität zwischen den ausgeschiedenen Elementen oder Radicalen sich ändert, so sind wir doch noch nicht im Stande, sie daraus zu berechnen; wahrscheinlich weil wir nicht genau wissen, welche Processe in Betracht zu ziehen sind, und weil wir ebenso wenig ihre Wärmetönung kennen. In Tabelle I finden wir Obiges bestätigt. In den meisten Fällen ist der theoretische Werth kleiner als der beobachtete, besonders bei H_2SO_4 , und da diese beobachteten Werthe nur Grenzwerte für zwei resp. drei B. und nicht für sehr starke Ströme sind, so würde die Abweichung für letztere eine noch bedeutendere sein. Wenn in der That die Polarisation bei Platin in H_2SO_4 bloß 1,36 D. wäre, so sollte man eine ziemlich lebhaft Wasserstoffentwicklung mit zwei D. bekommen, wogegen in einem Versuch zwei D. in 17 Stunden durch etwa 15 S.-E. anstatt über 300 ccm nur 5 ccm Wasserstoff ausgeschieden.

Aus den Tabellen I und II erkennt man, dass die älteren Versuche, die die Abhängigkeit der Polarisation von der Natur der Electroden zeigen, bestätigt sind, und dass die Electroden nicht einfach als Zuleiter dienen, selbst wenn sie chemisch unverändert bleiben.

Herr Exner¹⁾ führt eine Reihe von Versuchen an, um zu beweisen, dass bei anwachsender Kraft der primären Säule die electromotorische Kraft der Polarisation bis zur sichtbaren Gasentwicklung der ersteren gleich bleibt und von diesem Punkte an constant ist. Dieses steht insofern mit der Theorie der Erhaltung der Kraft im Einklang, als Niemand behaupten will, dass eine schwächere electromotorische Kraft eine grössere allein überwinden kann. Hr. Helmholtz²⁾ hat aber für Platin gezeigt — und ich glaube, aus meinen Versuchen schliessen zu können, dass es auch für Kohle gilt —, dass eine zur Zersetzung theoretisch zu kleine electromotorische Kraft doch selbst in einer anfänglich gasfreien Zersetzungszone einen lang anhaltenden Strom erzeugen kann, und die Electroden polarisiren, unterstützt durch die Occlusion der ausgeschiedenen Gase von den Electroden; den Vorgang vergleicht Hr. Helmholtz mit der Ladung eines Condensators mit sehr grosser Capacität. Diese Thatsache spricht gegen die Theorie, dass die Werthe der Polarisation sich aus der Wärmetönung der sich abspielenden chemischen Processe berechnen lassen, indem sie den Beweis liefert, dass die Electroden sich nicht vollkommen passiv verhalten. Man muss auch aus den Tabellen I und III schliessen, dass von dem Punkte an, wo sichtbare Zersetzung eintritt, die Polarisation nicht constant bleibt, sondern bei anwachsender Kraft der primären Säule erst allmählich einen Grenzwert erreicht, da schon bei 3,4 D. die Gasentwicklung sehr stark war.³⁾ Ob der Werth $E=1,34$ D. in Tabelle III infolge electrolytischer Convection so klein ist, kann ich nicht sagen, einen anderen Grund sehe ich nicht dafür ein.

Nach der chemischen Theorie ist es unerklärlich, warum

1) F. Exner, Wied. Ann. 5. p. 388. 1878.

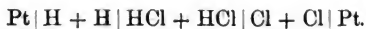
2) Helmholtz, Pogg. Ann. 150. p. 483. 1873; vergleiche auch F. A. Flemming, Phil. Mag. (5) 1. p. 142. 1876; A. Bartoli, Nuovo Cim. (3) 4. p. 92. 1878. (3) 5. p. 203. 1879.

3) Diese ist blos eine Bestätigung der früheren Ansichten über die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichtigkeit; vergl. Wied. Galv. 1. p. 681. 1874.

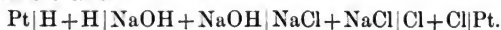
beim Schliessen des primären Stromes die Polarisisation nicht sofort den entsprechenden Werth annimmt, sondern ihn erst allmählich erreicht, und wenn sie z. B. den Grenzwert für zwei Bunsen'sche Elemente im primären Strome erreicht hat, und man ein drittes einschaltet, warum sie wieder eine ziemliche Zeit braucht, bis sie den Maximalwerth, der den drei Bunsen entspricht, erreicht.

Die Curve eines solchen Versuches ist in Curve III gegeben; die Flüssigkeit war 5 procentige Kupfernitratlösung zwischen Gaskohlenelectroden; aber jede Flüssigkeit mit jedem Electrodenpaare gab ähnliche Curven. Beim Ausschalten eines Elementes nach dem anderen sank die Polarisisation, wie zu erwarten war, stufenweise in einer Curve, die der Curve III ähnlich ist, wenn sie um 180° um die Zeitaxe gedreht wird. Dieses langsame Zu- und Abnehmen ist aber sehr leicht zu erklären durch das langsame Ein- und Austreten der Gase in die Electroden und die darauf beruhende electriche Erregung derselben. Gerade wie bei der Electrolyse des Zinksulfates die Polarisisation langsam ansteigt, bis die Kathode vollständig mit Zink bedeckt ist, und wir ein Smee'sches Element und die dazu gehörende Kraft haben, ebenso steigt sie bei der Electrolyse von Schwefelsäure (Wasserstoffsulfat), bis das Platin der Kathode vollständig mit Wasserstoff getränkt ist, und wir eine Pt-H-Platte als negativen Pol haben; in allen zwei Fällen ist die Anode in ähnlicher Weise mit Sauerstoff getränkt.

Dass Lösungen von HCl und NaCl zwischen Platin-electroden z. B., verschiedene Werthe der Polarisisation geben, während dieselben Gase an den Electroden auftreten, was Hr. Exner als einen Grund gegen die Contacttheorie betrachtet, ist einfach zu begreifen; einmal haben wir die Reihe:



das andere mal:



Dass diese zwei Reihen nicht denselben Werth geben, ist zu erwarten. In Beziehung hierauf wurde jedoch folgender Versuch angestellt.

In jedes von zwei durch ein an den Enden mit Pergamentpapier verschlossenes *U*-rohr verbundenen Gefässen *A* und *B* tauchte eine blanke Platinplatte. Diese Combination, durchaus mit 6 procentiger Kochsalzlösung gefüllt, gab als Plattenunterschied $E_0 = 0,03$ D. (electromotorische Kräfte von *A* + nach *B* — in der Flüssigkeit sind positiv genommen) und wenn *A* 5 procentige Natronlauge enthielt, war im Anfang $E = 0,39$ D. sank aber in 15 Minuten auf $E = 0,32$ D., eine Kraft, die den oben erwähnten Unterschied mindestens theilweise erklären würde. Wenn jetzt *U* und *B* mit 6 procentiger Salzsäure gefüllt wurden, wurde die electromotorische Kraft der Reihe $\text{Pt}|\text{NaOH} + \text{NaOH}|\text{HCl} + \text{HCl}|\text{Pt}$, $E = 0,66$ D. gefunden. Aus diesem Versuche ist es klar, dass die um die Kathode sich bildende Natronlauge keine unwesentliche Rolle spielt, und weiter, wenn diese Combination als Voltameter gebraucht würde, zeigte sich die Polarisation vollkommen gleich, ob Kochsalzlösung sich in allen drei Gefässen befindet, oder ob das die Kathode enthaltende Gefäss mit Natronlauge gefüllt wird. Ein chemischer Process und eine Wärmetönung für $\text{NaOH}|\text{NaCl} = 0,39$ D. ist nicht vorhanden. Es ist aber keineswegs eine neue Thatsache, dass verschiedene Lösungen¹⁾ und verschiedene Concentrationen²⁾ derselben Lösung durch ihren Contact einen Potentialunterschied hervorrufen. In der That stimmt mein corrigirter Werth für 5 procentiges NaCl gegen 24,5 procentiges NaCl $E = 0,11$ D. mit dem auf meine Procentlösungen reducirten Werthe von Hrn. Kittler³⁾ $E = 0,10$ D. befriedigend überein.

Bei der Electrolyse von vielen Salzen muss der begleitende secundäre Process ein ziemlich complicirter sein; in einer Bleinitratlösung z. B. bedeckt sich die Anode mit einer dunkel perlmutterartig glänzenden Schicht. Bei der Electrolyse von MnCl_2 -Lösung entwickelte sich kein Chlorgas, und die Flüssigkeit enthielt nachher keine Spur von freiem Chlor; die Anode hatte sich aber mit einer dunkelbraunen

1) Ayrton and Perry, Trans. Roy. Soc. 1. p. 34. 1880.

2) Helmholtz, Wied. Ann. 3. p. 201. 1878; F. Moser, *ibid.* p. 216. und 3).

3) E. Kittler, Wied. Ann. 12. p. 577. 1881.

Schicht überzogen, die weder in Wasser, Schwefelsäure, noch in verdünnter Salzsäure löslich war, die aber in concentrirter Salzsäure sich zu einer braunrothen Lösung auflöst, die sofort in MnCl_2 und Chlor sich zersetzte; das nascirende Chlor hat sich dem MnCl_2 einfach hinzuaddirt und dabei vermuthlich ein chlorreicheres Manganchlorid gebildet.

Schluss.

Als allgemeines Resultat dieser Arbeit will ich nun zum Schluss folgende Sätze anführen.

1. Die bis jetzt geltende Ansicht über die Aenderungen der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes, welche dieselben auf Wirkungen der Polarisation zurückführt, muss noch als die richtige angesehen werden.

2. Die electromotorische Kraft der Polarisation ist keineswegs von der Natur der Electroden unabhängig.

3. Wir sind nicht im Stande, die Polarisation aus der Wärmetönung zu berechnen.

4. Die electromotorische Kraft der Polarisation lässt sich über diejenige, die zur sichtbaren Zersetzung nöthig ist, bedeutend steigern, und die früheren Ansichten hierüber sind bestätigt.¹⁾

In einer höchst interessanten Arbeit von Hrn. Adolfo Bartoli²⁾ über galvanische Polarisation verfährt der Verf. der Art, dass er einen sehr starken Strom (400 Zink-Kohle Elemente) durch eine sehr kurze Zeit (z. B. 0,004 Secunden) durch das Voltameter schliesst, unmittelbar darauf aus dem ersten Ausschlag der Galvanometernadel die Polarisation bestimmt und ihre Abhängigkeit von der hindurchgegangenen Electricitätsmenge untersucht. Wenn auch die Versuche selbst nicht bis zu dem Grenzwerthe der Polarisation gehen, so kommt dieser Werth doch als constanter Factor in dem von Hrn. Bartoli aufgestellten Gesetz vor. Danach findet er als Grenzwerthe der Polarisation für:

1) Vergl. Wied. Galv. 1. p. 681. 1874.

2) Adolfo Bartoli, Il Nuovo Cim. (3) 7. p. 234. 1880.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

Platin und	H ₂ O	HCl	HBr	HJ
	2,00 D.	1,30 D.	0,94 D.	0,58 D.
Die aus der Wärmetönung berechneten Werthe sind:				
	1,36 D.	1,57 D.	1,13 D.	0,52 D.

Wie man sieht, weichen seine Werthe nicht beträchtlich von denjenigen in der Tabelle I ab, aber sehr bedeutend von den theoretischen Werthen, sodass auch unter diesen Umständen die beobachteten Werthe nicht mit den berechneten übereinstimmen.

Vor kurzer Zeit hatte ich eine Kritik über einige Beweise von Hrn. Exner¹⁾ zur Publication fertig, dieselbe unterblieb jedoch, da zur gleichen Zeit bereits von Hrn. V. A. Julius²⁾ und Hrn. F. Schultze-Berge³⁾ ähnliche Kritiken publicirt worden sind. Da aber Hr. Exner⁴⁾ in seiner Antwort auf jene Kritiken deren Einwände weder widerlegt, noch anerkennt, sondern, merkwürdiger Weise auch jetzt noch, nachdem er darauf aufmerksam gemacht wurde, die Unrichtigkeit seiner Beweise nicht zugibt, möchte ich mir erlauben, einige Beispiele seiner Beweismethode anzuführen.

„Versuch I (p. 1222)⁵⁾. Es wurden zwei Bleche aus Zink und Kupfer jedes von circa 4600 qcm Oberfläche isolirt aufgestellt; verbindet man das eine oder das andere, nachdem es zur Erde abgeleitet war, mit dem Electrometer, so erhält man absolut keinen Ausschlag.“

Der Nullpunkt wurde durch directe Verbindung der Electrometernadel, die von Aluminium war, mit der Gas- oder Wasserleitung gefunden, d. h. die Gleichung $V_0 + M_0 | Al = 0$ als Grundsatz angenommen, wo V_0 das Potential und M_0 das Material des Leitungsrohres bedeutet. Somit erhalten wir aus dem obigen Versuche:

$$V_0 + M_0 | Cu + Cu | Al = 0 = V_0 + M_0 | Zn + Zn | Al$$

1) F. Exner, Wien. Ber. 81. p. 1220. 1880.

2) V. A. Julius, Wied. Ann. 13. p. 276. 1881.

3) F. Schultze-Berge, Wied. Ann. 12. p. 293 u. 319. 1880.

4) F. Exner, Wien. Ber. 84. p. 538. 1881.

5) F. Exner, Wien Ber. 81. p. 1220. 1881.

Hieraus ergibt sich nach dem Spannungsgesetze nichts als:

$$V_0 + M_0 | Al = 0,$$

die Nadel zeigte natürlich keinen Ausschlag weil sie dasjenige Potential besass, das wir Null genannt haben, und der Versuch ist bloß eine Bestätigung des Spannungsgesetzes.

Und wieder (p. 1223). „Es wurde das Kupferblech mit dem Cu-Pole eines Daniell'schen Elementes verbunden und dessen Zn-Pol zur Erde geleitet. Trennt man nun das Kupfer vom Elemente und bringt es ans Electrometer, so erhält man einen Ausschlag von 27 Scalenth. Wurde das Kupferblech statt mit dem Cu mit dem Zn des Daniell verbunden, so ergab sich nachher am Electrometer der Ausschlag — 27 Scalenth. Daraus folgt, wenn man die bisherige Anschauung und Schreibweise der Contacttheorie beibehält:

$$Zn | F + F | Cu = - Cu | F - F | Zn - Zn | Cu$$

$$\text{oder } Zn | Cu = 0,$$

wenn man für die Flüssigkeit des Elementes einfach den Buchstaben F setzt, und die Wechselwirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander, wie üblich, vernachlässigt.“ Das ist aber ein unrichtiger Ansatz. Wenn wir die von Hrn. Exner in diesen Reihen vernachlässigten Glieder in Betracht ziehen so erhalten wir vielmehr nach unserer Schreibweise:

$$V_0 + M_0 | Zn + Zn | F + F | Cu + Cu | Al =$$

$$- V_0 - M_0 | Cu - Cu | F - F | Zn - Zn | Cu - Cu | Al,$$

somit wieder nichts als die alte Beziehung:

$$V_0 + M_0 | Al = 0.$$

Aus „Versuch II“ (p. 1227) erhält der Verfasser die Gleichung:

$$E | Zn + Zn | Al = 0$$

und sagt darauf:

„Diese Gleichung würde offenbar noch bestehen, wenn die Nadel des Electrometers aus irgend einem anderen Metalle gemacht wäre als aus Aluminium, denn auch ein solches Instrument wurde caeteris paribus für das doppelte Potential den doppelten Ausschlag geben. Es würde also neben der Gleichung:

$$(2) \quad E | Zn + Zn | Al = 0$$

auch noch für ein Instrument, dessen Nadel z. B. aus Kupfer bestände die, Gleichung gelten:

$$E|Zn + Zn|Cu = 0,$$

was nur möglich ist, wenn die einzelnen Werthe gleich 0 sind.“

„Da übrigens die Contacttheorie, wie oben gesagt wurde die Erde als einen Körper der Spannungsreihe betrachten muss, so folgt aus 2) auch $E|Al = 0$, und wenn die Spannung zwischen Erde und Aluminium Null ist, dann ist sie es offenbar für jedes andere Metall, z. B. für Zink; dann folgt aus 1) $[Cu|Zn = E|Zn + Cu|Al]$, eine Gleichung, die 2) unmittelbar vorausgeht in ihrer Ableitung von „Versuch II“] aber, dass $Cu|Zn = Cu|Al$ ist, mit anderen Worten, dass es eine Contactelectricität nicht gibt.“ Dieser Schluss ist gerade so unrichtig wie der obige, denn wie erwähnt, muss $E|Al = 0$ sein, oder, da E durch $V_0 + M_0|$ zu ersetzen ist, $V_0 + M_0|Al = 0$ gesetzt werden, da ja der Verf. dieses Potential als Null anfangs angenommen hat; danach liefert auch dieser Versuch lediglich einen Beweis des Volta'schen Spannungsgesetzes.

Es möge auch der Vollständigkeit wegen ein Beispiel derjenigen Versuche, die mit Benutzung eines Condensators gemacht wurden, angeführt werden.

Versuch III. „Eine Zink- und eine Kupferplatte bildeten in bestimmter, und während des ganzen Versuchs constanter Distanz von einander einen Luftcondensator. Es wurde die Electrometernadel mit dem Kupfer verbunden, dieses zur Erde geleitet und gleichzeitig der Condensator in sich metallisch geschlossen. Dadurch ist derselbe geladen,“ [Danach wurden alle Verbindungen unterbrochen.]

„Es wurde nun der Kupferpol eines Daniell'schen Elementes zur Erde geleitet und dessen Zink mit der übrigens isolirten Zinkplatte des Condensators verbunden. Dadurch ändert sich das Potential des letzteren und somit auch das der Kupferplatte; das Electrometer zeigte infolge dessen einen Ausschlag von -20 Scalenth. Nun wurde das Element entfernt und der Condensator wieder wie anfangs hergerichtet, d. h. ohne an der Plattendistanz zu ändern, durch directe

Schliessung unter gleichzeitiger Ableitung geladen. Es wurde jetzt die Zinkplatte mit dem Electrometer verbunden, die Ruhelage ist natürlich genau dieselbe wie bei Verbindung mit Kupfer. Während nun wieder der Kupferpol des Daniell zur Erde geleitet war, wurde sein Zinkpol mit dem Kupfer des Condensators verbunden, das Electrometer gab -20 Scalenth. Da die Ausschläge in beiden Fällen gleich waren, so waren es auch die Potentialänderungen, und man erhält somit nach der Contacttheorie, wenn wir den Ausschlag mit A bezeichnen:

$$E | Cu + Cu | F + F | Zn = A$$

und aus der zweiten Beobachtung:

$$E | Cu + Cu | F + F | Zn + Zn | Cu = A$$

oder $Zn | Cu = 0.$

Was diesen Versuch betrifft, so haben wir Folgendes. Nennen wir die Bindungszahl des Condensators K , so finden wir als Potential der Zinkplatte bei der „Ladung“ des Condensators:

$$(1) \quad V_0 + M_0 | Zn = P_z$$

und das der Kupferplatte

$$(2) \quad V_0 + M_0 | Cu = P_c.$$

Als der Zinkpol mit der Zinkplatte verbunden war, hatte letztere das Potential:

$$(3) \quad V_0 + M_0 | Cu + Cu | F + F | Zn = P_{zn}.$$

Wenn wir jetzt (1) von (3) abziehen, so erhalten wir die durch Einschaltung des Daniell bewirkte Erhöhung des Potentials der Zinkplatte:

$$(4) \left\{ \begin{aligned} -M_0 | Zn + M_0 | Cu + Cu | F + F | Zn &= Zn | Cu + Cu | F + F | Zn \\ &= \Delta P_z = \text{Daniell.} \end{aligned} \right.$$

wenn wir (4) mit K multipliciren, so erhalten wir die Potentialerhöhung der Kupferplatte:

$$(5) \quad K(Zn | Cu + Cu | F + F | Zn) = \Delta P_c.$$

addiren wir zu (5) das ursprüngliche Potential der Kupferplatte (2), so haben wir als jetziges Potential der Kupferplatte:

$$(6) \quad K(Zn | Cu + Cu | F + F | Zn) + V_0 + M_0 | Cu = P_{cu}.$$

Um das Potential der Nadel zu bekommen, müssen wir noch den Contact $\text{Cu}|\text{Al}$ (zwischen Condensatorplatte und Nadel) zu (6) addiren, so bekommen wir:

$$(I) \quad K(\text{Zn}|\text{Cu}+\text{Cu}|\text{F}+\text{F}|\text{Zn}) + V_0 + M_0|\text{Cu}+\text{Cu}|\text{Al} = P_n.$$

In ganz analoger Weise erhalten wir, wenn der Zinkpol des Elementes mit der Kupferplatte des Condensators verbunden ist, als Potential der Nadel:

$$(II) \quad K(\text{Zn}|\text{Cu}+\text{Cu}|\text{F}+\text{F}|\text{Zn}) + V_0 + M_0|\text{Zn}+\text{Zn}|\text{Al} = P'_n.$$

Da nach dem Versuch $P'_n = P_n$ ist, so beweist derselbe blos:

$$M_0|\text{Zn}+\text{Zn}|\text{Al} = M_0|\text{Cu}+\text{Cu}|\text{Al},$$

was nach dem Volta'schen Spannungsgesetze niemand bezweifeln wird.

Da die anderen Versuche, die Hr. Exner anführt, um zu beweisen, dass es keine Contactelectricität gibt, den obigen angeführten vollkommen ähnlich sind, dürften diese Beispiele genügen, um zu zeigen, dass jene Versuche lediglich die Gültigkeit des Volta'schen Spannungsgesetzes beweisen, und dass ihre Erklärung nach der Contacttheorie keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Physik. Inst. d. Universität Würzburg, Febr. 1882.

IV. *Theorie der circular und elliptisch polarisirenden Mittel; von E. Ketteler.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1 u. 2.)

Die circular polarisirenden gewöhnlichen Mittel. — Die magnetischen Mittel. — Die elliptisch polarisirenden krystallisirten Mittel. — Drehung der Polarisationsebene und Depolarisation. — Circulare Reflexion und Refraction.

Die circular und elliptisch polarisirenden Medien sind bekanntlich doppelt brechende Mittel, in welchen die beständigen Schwingungen Kreise oder Ellipsen sind, und in welchen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (und Extinction) von dem Sinne der Rotationsrichtung abhängt. Bei den hierher gehörigen Dämpfen, Flüssigkeiten, erstarrten Lösungen und

regulären Krystallen¹⁾ verhalten sich alle Richtungen gleich. Werden dagegen an sich isotrope Mittel durch electricische oder magnetische Kräfte in den Zustand der circular polarisirenden übergeführt, so nimmt die Differenz der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden entgegengesetzt rotirenden Strahlen von der Axenrichtung, für welche sie im Maximum ist, mit dem Cosinus des Neigungswinkels ab. Während endlich bei den genannten beiden Classen von Mitteln die Schwingungen stets genau kreisförmig sind, geht in gewissen Krystallen des hexagonalen und quadratischen Systems die circulare Polarisation der Axenrichtung durch immer flacher werdende Ellipsen continuirlich in die lineare über. Senkrecht zur Axe verhalten sich also die magnetisch circular polarisirenden Mittel wie gewöhnliche isotrope, die eben erwähnten Krystalle wie gewöhnliche optisch einaxige Mittel.

Schon die ältere Theorie, die den Einfluss der Aether- und der Körpertheilchen durch eine einzige Differentialgleichung darzustellen suchte, hat die in Rede stehenden Mittel vielfach behandelt. Seit zuerst Mac Cullagh²⁾ die Bewegungsgleichungen der gewöhnlichen Mittel durch Aufnahme gewisser partieller Differentialquotienten der Ausschlagscomponenten nach den Coordinatenrichtungen zu verallgemeinern und dadurch in der That den unsymmetrischen Mitteln anzupassen wusste, haben fast alle späteren mathematischen Arbeiten diese Glieder im wesentlichen beibehalten. Die Mittel der zweiten Classe sind insbesondere von C. Neumann³⁾ und Maxwell⁴⁾, die der dritten Classe von Cauchy⁵⁾, Clebsch⁶⁾ und v. Lang⁷⁾ theoretisch untersucht worden.

1) Vgl. Landolt, *Optisches Drehungsvermögen*. Braunsch. 1879.

2) Mac Cullagh, *Pogg. Ann. Ergbd.* 2. p. 425.

3) C. Neumann, *Magnetische Drehung der Polarisationssebene*. Halle 1863.

4) Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*. 2. p. 400. Oxford 1873.

5) Cauchy, *Compt. rend.* 15. p. 1082.

6) Clebsch, *Crelle's Journ.* 57. p. 319.

7) v. Lang, *Pogg. Ann.* 119. p. 74. 1863 u. *Ergbd.* 8. p. 608. 1878.

Endlich möge erwähnt werden, dass Sohncke¹⁾ auf Grund seiner Theorie der Reusch'schen Glimmercombinationen geneigt ist, die Constitution z. B. des Quarzgefüges mit der dieser letzteren zu identificiren, während Ch. Briot²⁾ schon mit der allgemeineren Vorstellung einer schraubenförmigen Anordnung der Molecularbestandtheile auszukommen vermeint.

Unleugbar sind die Differentialquotienten Mac Culagh's mit den neueren Anschauungen über die Wechselwirkung der Körper- und Aethertheilchen nicht recht in Einklang zu bringen, sofern sie in die Integralgleichungen ein diesen gänzlich fremdes Glied, die sogenannte innere Wellenlänge, einführen. Es war daher ein glücklicher Gedanke Hrn. Lommel's³⁾, welcher diesen Gegenstand vor kurzem neu bearbeitet hat, die Differentialquotienten nach den Coordinaten durch solche nach der Zeit zu ersetzen. Es kommt das nämlich darauf hinaus, den Widerstand, den die Körpertheilchen ihrer Drehung entgegensetzen, von dem Sinne der Drehung abhängig zu machen. Diese Annahme, welche in der That namentlich für die circular polarisirenden gewöhnlichen Mittel von der Erfahrung stark begünstigt scheint, ist übrigens nicht gerade die einzige, die hier zum Ziele führt. Man könnte nämlich statt der ungleichen Reibungskräfte wohl auch Molecularkräfte einführen, die in ähnlicher Weise je nach dem Sinne der Drehung verschiedenen wirken.

Während sich Hr. Lommel auf die beiden ersten Classen der Mittel beschränkt, werden wir auch die dritte hinzuziehen. Im übrigen soll die Behandlung nach einzelnen Richtungen etwas vollständiger durchgeführt werden, und sofern sie selbstverständlich an die von mir aufgestellten dioptrischen Grundgesetze anknüpfen wird, werden wir insbesondere über den Zusammenhang zwischen Rotation der Polarisationsebene und Absorption einige merkwürdig einfache Sätze gewinnen, welche die Lommel'sche Theorie nicht abzuleiten vermag.

1) Sohncke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 16. 1878.

2) Briot, Essais sur la théorie math. de la lumière. Paris 1864.

3) Lommel, Wied. Ann. 14. p. 523. 1881.

1. Die circular polarisirenden gewöhnlichen Mittel.

Sofern in ihnen jede Richtung gleichen Werth hat, möge der Einfachheit wegen die *Z*-Axe des vorausgesetzten Coordinatensystemes mit dem Strahle selbst zusammenfallen. Als dann gelten unseren früheren Entwicklungen zufolge zwei Systeme von Differentialgleichungen.

Das Gesetz der Verwandlung der Schwingungsarbeit des Aethers wird dargestellt durch die beiden Gleichungen:

$$(I) \quad \begin{cases} m \frac{d^2 \xi}{dt^2} \delta s + \sum m' \frac{d^2 \xi'}{dt'^2} \delta s' = e \left(\frac{d^2 \xi}{dx^2} + \frac{d^2 \xi}{dy^2} \right) \delta s, \\ m \frac{d^2 \eta}{dt^2} \delta s + \sum m' \frac{d^2 \eta'}{dt'^2} \delta s' = e \left(\frac{d^2 \eta}{dx^2} + \frac{d^2 \eta}{dy^2} \right) \delta s. \end{cases}$$

Das Gesetz der Verwandlung der Schwingungsarbeit der Molecularkräfte der Körpertheilchen verlangt diesmal für jede einzelne Molecularqualität, und zwar im allgemeinsten Falle:

$$(II) \quad \begin{cases} m \frac{d^2 \xi}{dt^2} \delta \mathfrak{s} + m' \frac{d^2 \xi'}{dt'^2} \delta \mathfrak{s}' = - \left(\kappa \xi' + \gamma \frac{d\xi'}{dt} \right) \delta \mathfrak{s}' - \left(\mathfrak{k} \eta' + \mathfrak{g} \frac{d\eta'}{dt} \right) \delta \mathfrak{s}', \\ m \frac{d^2 \eta}{dt^2} \delta \mathfrak{s} + m' \frac{d^2 \eta'}{dt'^2} \delta \mathfrak{s}' = - \left(\kappa \eta' + \gamma \frac{d\eta'}{dt} \right) \delta \mathfrak{s}' + \left(\mathfrak{k} \xi' + \mathfrak{g} \frac{d\xi'}{dt} \right) \delta \mathfrak{s}'. \end{cases}$$

.

Darin bedeuten wie früher $\xi, \eta; \xi', \eta'$ die Schwingungscomponenten der Aether- und Körpertheilchen, m, m' ihre Massen und t die laufende Zeit. Die Grössen $e; \kappa, \gamma; \mathfrak{k}, \mathfrak{g}$ sind Constanten, endlich bedeuten $\delta s, \delta s'$ und $\delta \mathfrak{s}, \delta \mathfrak{s}'$ kleine Verrückungen, deren respective Verhältnisse als für das Mittel charakteristisch als gleichfalls gegeben vorausgesetzt werden.

Nur die vier, die Constanten $\mathfrak{k}, \mathfrak{g}$ enthaltenden Glieder sind neu hinzugesetzt, sodass demnach für $\mathfrak{k} = \mathfrak{g} = 0$ das circular polarisirende Mittel in ein gewöhnliches übergeht. Ob mit diesem Uebergange eine gleichzeitige Aenderung der Verhältnisse $\delta s'/\delta s, \delta \mathfrak{s}'/\delta \mathfrak{s}$ verbunden sein würde, kann füglich im Folgenden dahingestellt bleiben.

Um vorstehende Gleichungen zu integriren, beschränken

wir uns auf den einfachen Fall, dass das von aussen her in das Mittel gelangende Licht unter senkrechter Incidenz eintritt. Verstehen wir demgemäss wieder unter a, b die der Schwingungsdauer T , resp. der ihr proportionalen äusseren Wellenlänge $\lambda (= VT)$ sich zuordnenden Hauptrefractions- und Hauptextinctionscoëfficienten, so machen wir bezüglich der Schwingungscomponenten den elliptischen Schwingungen entsprechenden Ansatz:

$$(III) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = \mathfrak{A}_x e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) \right], \\ \xi' = \mathfrak{A}'_x e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) - \Delta_x \right], \\ \eta = \mathfrak{A}_y e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) \right], \\ \eta' = \mathfrak{A}'_y e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) - \Delta_y \right], \end{array} \right.$$

worin die Amplituden $\mathfrak{A}, \mathfrak{A}'$ und ebenso die Phasenunterschiede Δ nach den bezüglichen Axen unterschieden sind.

Substituiren wir diese Ausdrücke zunächst in Gleichungen (I) und beachten zugleich die Beziehung:

$$c = m V^2,$$

so gehen letztere dadurch über in:

$$\begin{aligned} m \mathfrak{A}_x \delta s \cos \varphi + \Sigma m' \mathfrak{A}'_x \delta s' \cos (\varphi - \Delta_x) &= \\ m \mathfrak{A}_x \delta s [(a^2 - b^2) \cos \varphi + 2ab \sin \varphi], \\ m \mathfrak{A}_y \delta s \sin \varphi + \Sigma m' \mathfrak{A}'_y \delta s' \sin (\varphi - \Delta_y) &= \\ m \mathfrak{A}_y \delta s [(a^2 - b^2) \sin \varphi - 2ab \cos \varphi], \end{aligned}$$

wo abkürzungsweise die Phase der Aethertheilchen durch φ bezeichnet ist. Durch Eliminiren derselben, d. h. durch Nullsetzen des Gesamtfactors von $\cos \varphi$ und von $\sin \varphi$ zerfällt dann jede dieser Gleichungen in zwei einzelne. Die obere gibt:

$$(1a) \quad a^2 - b^2 - 1 = \frac{\Sigma m' \mathfrak{A}'_x \cos \Delta_x \delta s'}{m \mathfrak{A}_x \delta s}, \quad 2ab = \frac{\Sigma m' \mathfrak{A}'_x \sin \Delta_x \delta s'}{m \mathfrak{A}_x \delta s},$$

und entsprechend die untere:

$$(1b) \quad a^2 - b^2 - 1 = \frac{\Sigma m' \mathfrak{A}'_y \cos \Delta_y \delta s'}{m \mathfrak{A}_y \delta s}, \quad 2ab = \frac{\Sigma m' \mathfrak{A}'_y \sin \Delta_y \delta s'}{m \mathfrak{A}_y \delta s}.$$

Diese vier Bedingungen müssen also erfüllt sein, damit die Ausdrücke (III) die Differentialgleichungen (I) befriedigen. Sollen dieselben aber nebeneinander bestehen können, so schliessen sie nothwendig, und zwar für jede einzelne Molecularqualität das System der beiden folgenden in sich ein:

$$(2) \quad \Delta_x = \Delta_y, \quad \frac{\mathfrak{A}'_x}{\mathfrak{A}_x} = \frac{\mathfrak{A}'_y}{\mathfrak{A}_y},$$

Beziehungen, welche freilich aus der Symmetrie auch direct hätten erschlossen werden können.

Es beschreiben also hiernach Aether- und Körpertheilchen in demselben Sinne confocale Ellipsen.

Nunmehr fassen sich die vier vorstehenden Gleichungen zusammen in:

$$(3) \quad a^2 - b^2 - 1 = \frac{\sum m' \mathfrak{A}' \cos \Delta \delta s'}{m \mathfrak{A} \delta s}, \quad 2ab = \frac{\sum m' \mathfrak{A}' \sin \Delta \delta s'}{m \mathfrak{A} \delta s}.$$

Die näheren Bestimmungsstücke der beschriebenen Ellipsen gewährt die analoge Behandlung der Gleichungen (II).

Wir werden dieselben sofort specialisiren, sie nämlich erstens unter der Annahme $\mathfrak{f} = 0$ und zweitens unter der Annahme $g = 0$ nacheinander integriren.

Erste Annahme. Setzt man $\mathfrak{f} = 0$, so erhält man durch Substitution der Ausdrücke (III):

$$\begin{aligned} m \mathfrak{A}_x \delta \xi \cos \varphi + m' \mathfrak{A}'_x \delta \xi' \cos (\varphi - \Delta) = \\ m' \mathfrak{A}'_x \delta \xi' \left[\frac{T^2}{T_m^2} \cos (\varphi - \Delta) - G \frac{T}{T_m} \sin (\varphi - \Delta) \right] \\ + m' \mathfrak{A}'_y \delta \xi' F \frac{T}{T_m} \cos (\varphi - \Delta), \\ m \mathfrak{A}_y \delta \xi \sin \varphi + m' \mathfrak{A}'_y \delta \xi' \sin (\varphi - \Delta) = \\ m' \mathfrak{A}'_y \delta \xi' \left[\frac{T^2}{T_m^2} \sin (\varphi - \Delta) + G \frac{T}{T_m} (\cos (\varphi - \Delta)) \right] \\ + m' \mathfrak{A}'_x \delta \xi' F \frac{T}{T_m} \sin (\varphi - \Delta), \end{aligned}$$

sofern zugleich von der ersten der Gleichungen (2) Anwendung gemacht und abkürzungsweise:

$$(4) \quad \alpha = \frac{4\pi^2 m'}{T_m^2}, \quad \gamma = G \frac{2\pi m'}{T_m}, \quad \vartheta = F \frac{2\pi m'}{T_m}$$

geschrieben wird. Durch Eliminirung von φ zerfallen so-
dann die vorstehenden Bedingungsgleichungen in die vier
folgenden:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} m \mathfrak{A}_x \delta \mathfrak{s} + m' \mathfrak{A}'_x \cos \Delta \delta \mathfrak{s}' = \\ m' \mathfrak{A}'_x \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} \cos \Delta + G \frac{T}{T_m} \sin \Delta \right) + m' \mathfrak{A}'_y \delta \mathfrak{s}' F \frac{T}{T_m} \cos \Delta, \\ m' \mathfrak{A}'_x \sin \Delta \delta \mathfrak{s}' = \\ m' \mathfrak{A}'_x \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} \sin \Delta - G \frac{T}{T_m} \cos \Delta \right) + m' \mathfrak{A}'_y \delta \mathfrak{s}' F \frac{T}{T_m} \sin \Delta, \\ m \mathfrak{A}_y \delta \mathfrak{s} + m' \mathfrak{A}'_y \cos \Delta \delta \mathfrak{s}' = \\ m' \mathfrak{A}'_y \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} \cos \Delta + G \frac{T}{T_m} \sin \Delta \right) + m' \mathfrak{A}'_x \delta \mathfrak{s}' F \frac{T}{T_m} \cos \Delta, \\ m' \mathfrak{A}'_y \sin \Delta \delta \mathfrak{s}' = \\ m' \mathfrak{A}'_y \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} \sin \Delta - G \frac{T}{T_m} \cos \Delta \right) + m' \mathfrak{A}'_x \delta \mathfrak{s}' F \frac{T}{T_m} \sin \Delta, \end{array} \right.$$

Man multiplicire jetzt die erste derselben mit $\cos \Delta$, die
zweite mit $\sin \Delta$ und addire, dann kommt:

$$m \mathfrak{A}_x \cos \Delta \delta \mathfrak{s} = m' \mathfrak{A}'_x \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - 1 \right) + m' \mathfrak{A}'_y \delta \mathfrak{s}' F \frac{T}{T_m}.$$

Multiplicirt man dagegen die erste mit $\sin \Delta$, die zweite
mit $\cos \Delta$ und subtrahirt, so erhält man:

$$m \mathfrak{A}_x \sin \Delta \delta \mathfrak{s} = m' \mathfrak{A}'_x \delta \mathfrak{s}' G \frac{T}{T_m}.$$

Die analoge Behandlung der dritten und vierten der
Gleichungen (5) führt ebenso zu:

$$m \mathfrak{A}_y \cos \Delta \delta \mathfrak{s} = m' \mathfrak{A}'_y \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - 1 \right) + m' \mathfrak{A}'_x \delta \mathfrak{s}' F \frac{T}{T_m},$$

und:
$$m \mathfrak{A}_y \sin \Delta \delta \mathfrak{s} = m' \mathfrak{A}'_y \delta \mathfrak{s}' G \frac{T}{T_m}.$$

Damit aber diese letzten vier Bedingungen neben einan-
der bestehen können, dazu ist in Anbetracht der zweiten der
Gleichungen (2) nur nöthig, dass man setzt:

$$(6) \quad \frac{\mathfrak{A}'_y}{\mathfrak{A}'_x} = \frac{\mathfrak{A}_x}{\mathfrak{A}_y}.$$

Aus Gleichungen (2) und (6) zieht man:

$$(7) \quad \mathfrak{A}_y = \pm \mathfrak{A}_x, \quad \mathfrak{A}'_y = \pm \mathfrak{A}'_x,$$

sodass also die von Körper- und Aethertheilchen beschriebenen Ellipsen Kreise sind, die entweder in der einen oder in der anderen Richtung durchlaufen werden.

Fassen wir demnach die vier obigen Gleichungen in die beiden folgenden zusammen:

$$(8) \quad \begin{cases} m\mathfrak{A} \cos \Delta \delta \mathfrak{s} = m'\mathfrak{A}' \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{\lambda^2}{\lambda_m^2} - 1 \pm F \frac{\lambda}{\lambda_m} \right), \\ m\mathfrak{A} \sin \Delta \delta \mathfrak{s} = m'\mathfrak{A}' \delta \mathfrak{s}' G \frac{\lambda}{\lambda_m}, \end{cases}$$

worin noch die Schwingungsdauern durch die proportionalen Wellenlängen ersetzt sind, so erhält man durch Quadriren und Addiren, resp. durch Division:

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{m'\mathfrak{A}' \delta \mathfrak{s}'}{m\mathfrak{A} \delta \mathfrak{s}} = \frac{\lambda_m^2}{V(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}, \\ \operatorname{tg} \Delta = \frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda}, \end{cases}$$

Ausdrücke, in welchen $g = G\lambda_m$, $f = F\lambda_m$ neue Constanten sind. Aus dem letzteren ergibt sich:

$$\cos \Delta = \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda}{V(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}, \quad \sin \Delta = \frac{g\lambda}{V(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

Und durch Verbindung derselben mit den Gleichungen (3) und (9) erhält man für die Abhängigkeit der Refractions- und Extinctionscoefficienten a , b von der Wellenlänge λ die wichtigen Beziehungen:

$$(10) \quad \begin{cases} a^2 - b^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}, \\ 2ab = \sum \frac{\mathfrak{D}g\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}. \end{cases}$$

Wie früher, werde nämlich auch diesmal der Quotient:

$$(11) \quad \frac{\delta a'}{\delta s} : \frac{\delta b'}{\delta s} = D = \frac{\mathfrak{D}}{\lambda_m^2}$$

als die charakteristische Dispersionsconstante des Mittels bezeichnet.

Aus den Gleichungen (9) und (10) ersieht man, dass der rechtsläufigen Schwingungsbewegung ein anderes Am-

plitudenverhältniss der Aether- und Körpertheilchen ($\mathfrak{A}:\mathfrak{U}$) nebst anderem Gangunterschied (Δ) und ein anderer Refractions- und Extinctionscoëfficient (a, b) zukommt als der linksläufigen. Unterscheiden wir die Attribute beider in unserem Mittel möglichen Wellen durch die angehängten Ziffern 1, 2, so haben wir für die Aethertheilchen:

$$\xi_1 = \mathfrak{U} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_1 z} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_1 z}{\lambda} \right),$$

$$\eta_1 = \mathfrak{U} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_1 z} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_1 z}{\lambda} \right),$$

oder:

$$\xi_2 = \mathfrak{U} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_2 z} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_2 z}{\lambda} \right),$$

$$\eta_2 = -\mathfrak{U} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_2 z} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_2 z}{\lambda} \right).$$

Und entsprechend für die Körpertheilchen:

$$\xi_1' = \mathfrak{U} R_1 e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_1 z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_1 z}{\lambda} \right) - \Delta_1 \right],$$

$$\eta_1' = \mathfrak{U} R_1 e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_1 z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_1 z}{\lambda} \right) - \Delta_1 \right],$$

$$R_1 = \frac{m \delta \delta'}{m' \delta \delta'} \frac{\lambda_m^2}{\sqrt{(\lambda^2 - \lambda_m^2 + f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}}, \quad \text{tg } \Delta_1 = \frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2 + f\lambda},$$

oder: $\xi_2' = \mathfrak{U} R_2 e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_2 z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_2 z}{\lambda} \right) - \Delta_2 \right],$

$$\eta_2' = -\mathfrak{U} R_2 e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_2 z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_2 z}{\lambda} \right) - \Delta_2 \right],$$

$$R_2 = \frac{m \delta \delta'}{m' \delta \delta'} \frac{\lambda_m^2}{\sqrt{(\lambda^2 - \lambda_m^2 - f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}}, \quad \text{tg } \Delta_2 = \frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2 - f\lambda}.$$

Denken wir uns endlich der Bestimmtheit wegen die Wellenquelle hinter der Ebene des Papiers im Coordinatenanfangspunkte, und es sei die positive X -Axe horizontal von links nach rechts, die positive Y -Axe vertical von oben nach unten gezogen. Dann ist offenbar das System 1 rechtsläufig, das System 2 linksläufig.

Um die a und b mittelst der Gleichungen (10) explicite

zu berechnen, schreiben wir diese einen Augenblick abkürzungsweise:

$$a^2 - b^2 - 1 = \Sigma x, \quad 2ab = \Sigma y.$$

Alsdann ist:

$$2a^2 = \sqrt{(1 + \Sigma x)^2 + (\Sigma y)^2} + (1 + \Sigma x),$$

$$2b^2 = \sqrt{(1 + \Sigma x)^2 + (\Sigma y)^2} - (1 + \Sigma x),$$

Zu mehr übersichtlichen Ausdrücken gelangt man, wenn man bereits die zweiten Potenzen von f als zu vernachlässigende Grössen behandeln darf. Man erhält dann für ein (aus einer einzigen Molecularqualität bestehendes) einfaches Mittel:

$$(12) \begin{cases} a = a_0 \left\{ 1 \mp \frac{f\lambda}{2(a_0^2 + b_0^2)} \frac{(a_0^2 - b_0^2 - 1)[(\lambda'^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2 \lambda^2] + 4b_0^2(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)[(\lambda'^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2]} \right\}, \\ b = b_0 \left\{ 1 \pm \frac{f\lambda}{2(a_0^2 + b_0^2)} \frac{(a_0^2 - b_0^2 - 1)[(\lambda'^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2 \lambda^2] - 4a_0^2(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)[(\lambda'^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2]} \right\}, \end{cases}$$

unter a_0 , b_0 die bezüglichen Coëfficienten für $f=0$ verstanden.

Setzen wir überdies unser Mittel als so durchsichtig voraus, dass auch bereits die b_0^2 , und zwar für das ganze Bereich der Strahlung ausser acht gelassen werden dürfen. Ohne nun in eine allgemeine Discussion der so vereinfachten Ausdrücke (12) einzutreten, werden wir uns vielmehr auf ihre Werthe für die wichtigsten in Betracht kommenden Wellenlängen beschränken. Es sind das die Wellenlängen (λ_m) des Maximums der Absorption, die beiden Wellenlängen (λ') des Maximums und Minimums der Refraction, sowie die extremen Wellenlängen $\lambda=0$ und $\lambda=\infty$.

1. Für $\lambda = \lambda_m$ erhält man:

$$a = a_0 \left(1 \pm \frac{f\lambda_m}{2a_0^2 g^2 \lambda_m^2} \mathfrak{D} \right), \quad b = b_0 \left(1 \mp \frac{f\lambda_m}{2a_0^2 g^2 \lambda_m^2} \mathfrak{D} \right),$$

folglich zwischen beiden die Beziehung:

$$\frac{a - a_0}{a_0} = \frac{b_0 - b}{b_0}.$$

2. Für $\lambda = \lambda'$, welche Wellenlänge einer früheren Arbeit¹⁾ zufolge die Gleichung befriedigt: $(\lambda'^2 - \lambda_m^2)^2 = g^2 \lambda'^2$, findet man:

1) Ketteler, Wied. Ann. 7. p. 667. 1879.

$$a = a_0, \quad b = b_0 \left(1 \mp \frac{f\lambda'}{\lambda'^2 - \lambda_m^2} \right).$$

3. Für die extremen Wellenlängen ergibt sich ohne weiteres:

$$a = a_0, \quad b = b_0.$$

Diese Data werden in Verbindung mit der auf Taf. II dargestellten Figur 1 genügen, sich von dem Verlaufe der Curven der a und b eine ungefähre Vorstellung zu machen. In der Figur repräsentiren die punktirten Linien die Refractions-, resp. Extinctionscurven des inactiv gedachten Mittels (a_0 , b_0); die des activen sind ausgezogen, und zwar beziehen sich die eingeschriebenen Ziffern (1, 2) auf die oben bereits mit diesen Zeichen belegten Wellen.

Wenn sich endlich der erste der Ausdrücke (12) auch auf die Form bringen lässt:

$$(13) \quad a_1 - a_2 = \frac{1}{a_0} \frac{f\mathfrak{D}\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \left(1 - \frac{2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \right),$$

und insbesondere für Wellen, für welche der zweite Factor sich annäherungsweise auf ± 1 reducirt, geschrieben werden kann:

$$(13_b) \quad a_1 - a_2 = \pm 2 \frac{f}{g} b_0,$$

so lässt sich diese Beziehung in die Worte kleiden: Für Wellen, welche hinlänglich weit vom Maximum und Minimum der Brechung abstehen, ist die Differenz der Refractionsindices beider möglicher Wellen geradezu dem mittleren Extinctionscoëfficienten derselben proportional.¹⁾

Ähnliche Ausdrücke erhält man für schwach absorbirende zusammengesetzte Mittel, sofern man auf die erste der Gleichungen (10) direct zurückgeht. Es ergibt sich dann allgemein:

$$(14) \quad a_1 - a_2 = \frac{1}{a_0} \sum \frac{f\mathfrak{D}\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \left(1 - \frac{2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \right),$$

und für den oben behandelten speciellen Fall:

$$(14_b) \quad a_1 - a_2 = 2 \sum \frac{f}{g} b_0.$$

1) Hr. Lommel hat sich die Möglichkeit einer ähnlichen Untersuchung von vornherein durch Reihenentwicklung abgeschnitten.

Die Bestandtheile dieser Mittel können dabei beliebig viele active und inactive Stoffe sein, für welche letzteren natürlich die Constante f gleich Null ist, und die den einzelnen entsprechenden Mittelconstanten λ_m können sowohl continuirlich wie discontinuirlich einander folgen.

Zum Schluss dieses Abschnittes möge bemerkt werden, dass sich die weiteren ähnlichen Rechnungen durch Anwendung complexer Formen nicht unwesentlich vereinfachen.

Fasst man in der That die Gleichungen (1) und (5) dadurch zusammen, dass man jedesmal die zweite mit $\sqrt{-1}$ multiplicirt und zur ersten addirt, so lässt sich ihnen leicht die symbolische Gestalt geben:

$$(15) \quad \begin{cases} m \mathfrak{A}_x \delta s + \sum m' A'_x \delta s' = m \mathfrak{A}_x \delta s n^2, \\ m B_y \delta s + \sum m' B'_y \delta s' = m B_y \delta s n^2, \end{cases}$$

$$(16) \quad \begin{cases} m \mathfrak{A}_x \delta \mathfrak{s} + m' A'_x \delta \mathfrak{s}' = m' A'_x \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - \sqrt{-1} G \frac{T}{T_m} \right) \\ \quad - m' B'_y \delta \mathfrak{s}' \sqrt{-1} F \frac{T}{T_m}, \\ m B_y \delta \mathfrak{s} + m' B'_y \delta \mathfrak{s}' = m' B'_y \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - \sqrt{-1} G \frac{T}{T_m} \right) \\ \quad + m' A'_x \delta \mathfrak{s}' \sqrt{-1} F \frac{T}{T_m}. \end{cases}$$

Darin bedeutet:

$$(17) \quad \begin{cases} n = a + b \sqrt{-1} & A' = \mathfrak{A}' (\cos A + \sqrt{-1} \sin A) \\ B = \sqrt{-1} \mathfrak{A} & B' = \sqrt{-1} \mathfrak{A}' (\cos A + \sqrt{-1} \sin A). \end{cases}$$

Bildet man nun die gleichfalls complexen Schwingungscomponenten:

$$(18) \quad \begin{cases} \xi = \mathfrak{A}_x \cos \varphi, & \eta = B_y \cos \varphi, \\ \xi' = A'_x \cos \varphi, & \eta' = B'_y \cos \varphi, \\ \varphi = 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{nx}{\lambda} \right), \end{cases}$$

so ist ersichtlich, dass ihre Substitution in den Differentialgleichungen (I) und (II), sofern man dabei nach Fresnel's Vorgang $\sin \varphi$ durch $\sqrt{-1} \cos \varphi$ ersetzt, sofort die Gleichungen (15) und (16) ergibt und mittelst der Definitionen (17) zu den Gleichungen (1) und (5) und den in ihnen vorkommenden physikalischen Grössen zurückführt.

Bei consequenter Durchführung der Rechnung mittelst der Gleichungen (15) und (16) findet man kürzer und leichter die complexe brechende Kraft:

$$(IV) \quad n^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda) - \sqrt{-1} g\lambda},$$

aus welcher gleichfalls alle übrigen Beziehungen ableitbar sind.

Vorstehende Regeln, deren Brauchbarkeit für die gewöhnlichen Mittel schon früher dargethan wurde, bewähren sich sonach in ihrer jetzigen Verallgemeinerung auch für die Mittel mit drehenden Schwingungen. Sie leisten im Grunde nicht mehr als die bekannte und beliebtere Regel Cauchy's, welche den complexen Ausdruck:

$$\rho = A e^{\frac{2\pi}{\lambda} [(Vt + az) \sqrt{-1} - bz]},$$

in ähnlicher Weise verwerthet, haben aber vor dieser den Vorzug, dass sich ihre Anwendung auf absorbirende und totalreflectirende Mittel nicht als eine Art Kunststück (Lorenz), sondern nur als Bequemlichkeitsregel darstellt.

Zweite Annahme. Setzt man in den Differentialgleichungen (II) $g = 0$, so ergibt die Substitution der Integrausdrücke (18) sofort die beiden Bedingungsgleichungen:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} m \mathfrak{A}_x \delta \mathfrak{B} + m' A_x \delta \mathfrak{B}' = m' A_x \delta \mathfrak{B}' \left(\frac{T_m^2}{T_m^2} - \sqrt{-1} G \frac{T}{T_m} \right) \\ \quad + m' B_y \delta \mathfrak{B}' F \frac{T^2}{T_m^2}, \\ m B_y \delta \mathfrak{B} + m' B_y \delta \mathfrak{B}' = m' B_y \delta \mathfrak{B}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - \sqrt{-1} G \frac{T}{T_m} \right) \\ \quad - m' A_x \delta \mathfrak{B}' F \frac{T^2}{T_m^2}, \end{array} \right.$$

worin:

$$\kappa = \frac{4\pi^2 m'}{T_m^2}, \quad \gamma = G \frac{2\pi m'}{T_m}, \quad \mathfrak{k} = F \frac{4\pi^2 m'}{T_m^2},$$

und welche diesmal mit den beiden Gleichungen (15) zu combiniren sind. Die letzteren verlangen wieder die Gleichheit:

$$\frac{A'_x}{\mathfrak{A}_x} = \frac{B'_y}{B_y} = \frac{A'_y}{\mathfrak{A}_y},$$

und ebenso die ersteren:

$$-\frac{B'_y}{A'_x} = \frac{A'_x}{B_y} \quad \text{oder:} \quad \frac{A'_y}{A'_x} = \frac{A'_x}{A'_y},$$

sodass die vier Bedingungsgleichungen zu je zweien identisch werden. Man leitet nunmehr ab:

$$(20) \quad A'_y = \pm A'_x, \quad \mathfrak{A}_y = \pm \mathfrak{A}_x$$

und findet dazu die brechende Kraft:

$$(V) \quad n^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2) - \sqrt{-1}(g \mp F\lambda)\lambda}.$$

Dieser Ausdruck, dessen wesentliche Verschiedenheit von Ausdruck IV einleuchtet, zerfällt in die beiden Theilgleichungen:

$$(21) \quad \begin{cases} a^2 - b^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + (g \mp F\lambda)^2 \lambda^2} \\ 2ab = \sum \frac{\mathfrak{D}(g \mp F\lambda)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + (g \mp F\lambda)^2 \lambda^2}, \end{cases}$$

und zieht man aus ihnen die Folgerungen:

$$(22) \quad \frac{m' \mathfrak{A}' \delta \delta'}{m \mathfrak{A} \delta \delta} = \frac{\lambda_m^2}{\sqrt{\lambda^2 - \lambda_m^2}^2 + (g \mp F\lambda)^2 \lambda^2}, \quad \text{tg } \mathcal{A} = \frac{(g \mp F\lambda)\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Ich habe die Gleichungen (21) benutzt, um auch unter der gegenwärtigen Annahme Refractions- und Extinctionscoëfficienten der beiden möglichen Wellen explicite zu berechnen.

Für ein einfaches Mittel erhält man bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von F :

$$(23) \quad \begin{cases} a = a_0 \left\{ 1 + \frac{F\lambda}{g} \frac{1}{a_0^2 + b_0^2} \frac{(a_0^2 - b_0^2 - 1)g^2 \lambda^2 - b_0^2[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2 \lambda^2]}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right\}, \\ b = b_0 \left\{ 1 - \frac{F\lambda}{g} \frac{1}{a_0^2 + b_0^2} \frac{(a_0^2 - b_0^2 - 1)g^2 \lambda^2 + a_0^2[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2 \lambda^2]}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right\}. \end{cases}$$

wenn dasselbe mässig durchsichtig ist, kommt kürzer:

$$(23_b) \quad \begin{cases} a = a_0 \left(1 + \frac{F\lambda}{g} \frac{1}{a_0^2} \frac{(a_0^2 - 1)g^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right), \\ b = b_0 \left(1 - \frac{F\lambda}{g} \frac{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right). \end{cases}$$

Was insbesondere wieder die wichtigeren Wellenlängen betrifft, so ergibt sich diesmal Folgendes:

1. Für $\lambda = \lambda_m$ erhält man:

$$a = a_0, \quad b = b_0 \left(1 + \frac{F \lambda_m}{g} \right).$$

2. Für $\lambda = \lambda'$ wird:

$$a = a_0 \left(1 + \frac{F \lambda'}{g} \frac{\mathfrak{D}}{4(\lambda'^2 - \lambda_m^2)} \right), \quad b = b_0.$$

3. Für die extremen Wellenlängen $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$ wird wie früher:

$$a = a_0, \quad b = b_0.$$

Da freilich die Ausdrücke (23) ihrer Herleitung zufolge für unendlich grosse Werthe von $F\lambda$ unbrauchbar werden, so findet man letzteres Resultat nur beim Zurückgehen auf die Gleichungen (21).

Auch diese Verhältnisse sollen durch die beigegebene Zeichnung (Fig. 2) veranschaulicht werden, und repräsentiren wieder die ausgezogenen Linien Refractions- und Extinctionscurve der beiden möglichen Wellen (1 und 2), während die punktirten den Verlauf der a_0, b_0 darstellen.

Eine Vergleichung der beiden Gleichungen (IV) und (V) lehrt, dass nach der zweiten Annahme die brechende Kraft des activen Mittels dieselbe ist wie für ein inactives mit geänderter Reibungsconstante, und zwar erscheint dieselbe, wenn für die eine der beiden Wellen vergrössert, für die andere verkleinert. Nach Annahme (I) dagegen wirkt das active Mittel wie das inactive mit vergrösserter oder verkleinerter Mittelconstante.

Das Nämliche lehren die Zeichnungen. In Fig. 2 zeigen die Ausbuchtungen der Refractionscurven und die Höhen der Extinctionscurven den gleichen Verlauf wie für das inactive Mittel, und schneiden insbesondere die ausgezogenen Brechungscurven mitsammt der punktirten das Niveau 1 in dem nämlichen Punkte $\lambda = \lambda_m$. Andererseits schneiden sich die drei Extinctionscurven in den Punkten $\lambda = \lambda'$.

In Fig. 1 dagegen laufen die mittleren Theile aller drei Refractionscurven einander parallel, um sich diesmal in den Punkten des Maximums und Minimums zu schneiden. Im ganzen erscheint dabei die Curve 2 nach rechts, die Curve 1

nach links hin verschoben. Gleiches gilt von den zugeordneten Extinctionscurven, deren Durchschnittspunkt in unmittelbarer Nähe von λ_m liegt.

Man kann diese Verschiedenheiten dahin zusammenfassen, dass für beide Annahmen dem Maximum oder Minimum von $(a_1 - a_2)$ ein Minimum oder Maximum von $(b_1 - b_2)$ entspricht, dass aber das, was nach der einen Annahme vom Punkte $\lambda = \lambda_m$ gilt, sich nach der anderen auf Punkt $\lambda = \lambda'$ bezieht und umgekehrt.

Während endlich nach Annahme (I) sowohl Mitschwingungsvermögen der Körpertheilchen als auch ihr Phasenunterschied, entsprechend den Ausdrücken (9) (p. 93) in grösserem Abstand vom Absorptionsmaximum verschwinden, bleiben zwar auch nach Annahme (II) die Körpertheilchen bei sehr kleinen und sehr grossen Wellenlängen in Ruhe, dagegen erlangt der Werth von \mathcal{A} in Ausdruck (22) für unendlich lange Wellen einen endlichen Betrag, was vielleicht nicht ganz wahrscheinlich ist.

Dritte Annahme. Würde man schliesslich bei der Integration der Bewegungsgleichungen (II) sämmtliche Glieder beibehalten, so entstände die brechende Kraft:

$$(VI) \quad n^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda) - \sqrt{-1}(g \pm F\lambda)\lambda}.$$

In diesem allgemeinsten Fall würden sich sonach für ein einfaches Mittel die bisherigen horizontalen und verticalen Verschiebungen mit einander combiniren, und die Folge wäre eine gänzliche Unsymmetrie zu beiden Seiten des Absorptionsmaximums.

Um übrigens die Erfahrung selbst über die besprochenen Möglichkeiten entscheiden zu lassen, dazu gewährt das Vermögen aller hier in Rede stehender Mittel, die Polarisations-ebene des Lichtes zu drehen und dabei die einfallenden linearen Schwingungen nach und nach zu depolarisiren, das geeignete Mittel. Ohne der späteren Behandlung dieses Gegenstandes (unter 4) vorzugreifen, werde vorläufig nur bemerkt, dass nach den bisherigen Beobachtungen schon eine Constante, sei es nun g (f) oder f (F), zu genügen scheint. Jedenfalls ist es leicht, aus den Endformeln der einen An-

nahme ohne weiteres die der anderen abzuleiten, und daher soll den zunächst folgenden ähnlichen Entwicklungen ausschliesslich Annahme (I) zu Grunde gelegt werden.

2. Die magnetischen Mittel.

Wir machen die magnetische Axe zur *Z*-Axe des Coordinatensystems und zerlegen die Schwingungsarbeiten, welche irgend ein durchgehender Strahl hervorruft, parallel den Axen desselben in Componenten. Sofern natürlich die durch den Magnetismus erzeugten Reibungskräfte in der magnetischen Aequatorialebene liegen, so haben wir sonach die folgenden Differentialgleichungen:

Für die Schwingungsarbeit des Aethers:

$$(VII) \quad \left\{ \begin{aligned} m \frac{d^2 \xi}{dt^2} \delta x + \sum m' \frac{d^2 \xi'}{dt'^2} \delta x' &= c \left(\frac{d^2 \xi}{dx^2} + \frac{d^2 \xi}{dy^2} + \frac{d^2 \xi}{dz^2} \right) \delta x, \\ m \frac{d^2 \eta}{dt^2} \delta y + \sum m' \frac{d^2 \eta'}{dt'^2} \delta y' &= c \left(\frac{d^2 \eta}{dx^2} + \frac{d^2 \eta}{dy^2} + \frac{d^2 \eta}{dz^2} \right) \delta y, \\ m \frac{d^2 \zeta}{dt^2} \delta z + \sum m' \frac{d^2 \zeta'}{dt'^2} \delta z' &= c \left(\frac{d^2 \zeta}{dx^2} + \frac{d^2 \zeta}{dy^2} + \frac{d^2 \zeta}{dz^2} \right) \delta z. \end{aligned} \right.$$

Und für die Schwingungsarbeit von Molecularkräften und Magnetismus:

$$(VIII) \quad \left\{ \begin{aligned} m \frac{d^2 \xi}{dt^2} \delta \xi + m' \frac{d^2 \xi'}{dt'^2} \delta \xi' &= - \left(\alpha \xi + \gamma \frac{d \xi'}{dt} \right) \delta \xi' - g \frac{d \eta'}{dt} \delta \eta', \\ m \frac{d^2 \eta}{dt^2} \delta \eta + m' \frac{d^2 \eta'}{dt'^2} \delta \eta' &= - \left(\alpha \eta + \gamma \frac{d \eta'}{dt} \right) \delta \eta' + g \frac{d \xi'}{dt} \delta \xi, \\ m \frac{d^2 \zeta}{dt^2} \delta \zeta + m' \frac{d^2 \zeta'}{dt'^2} \delta \zeta' &= - \left(\alpha \zeta + \gamma \frac{d \zeta'}{dt} \right) \delta \zeta'. \end{aligned} \right.$$

Um diese Gleichungen zu integrieren, denke man sich das Mittel von transversal elliptischen Wellen durchzogen mit den Hauptcomponenten:

$$\mathfrak{A}_1 \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{n(ux + vy + wz)}{\lambda} \right),$$

$$\sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{n(ux + vy + wz)}{\lambda} \right).$$

Hierin sind die Amplituden \mathfrak{A}_1 , \mathfrak{A}_2 den Ellipsenaxen proportional und parallel zu nehmen, und aus letzterem Grunde müssen zwischen den bezüglichen Richtungsco-

nüssen $U_1, V_1, W_1; U_2, V_2, W_2$ der Ausschläge und den Richtungscosinussen u, v, w der Strahlrichtung Gleichungen bestehen von den Formen:

$$(24) \quad \begin{cases} U_1^2 + V_1^2 + W_1^2 = 1, & U_1 U_2 + V_1 V_2 + W_1 W_2 = 0, \\ U_1 V_2 - U_2 V_1 = w. \end{cases}$$

Die Ausschlagscomponenten parallel den Coordinatenachsen schreiben sich demzufolge für die Aethertheilchen:

$$(IX_a) \quad \begin{cases} \xi = (\mathfrak{A}_1 U_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 U_2) \cos \varphi, \\ \eta = (\mathfrak{A}_1 V_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 V_2) \cos \varphi, \\ \zeta = (\mathfrak{A}_1 W_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 W_2) \cos \varphi. \end{cases}$$

Und entsprechend für die Körpertheilchen:

$$(IX_b) \quad \begin{cases} \xi' = (A'_1 U_1 + \sqrt{-1} A'_2 U_2) \cos \varphi, \\ \eta' = (A'_1 V_1 + \sqrt{-1} A'_2 V_2) \cos \varphi, \\ \zeta' = (A'_1 W_1 + \sqrt{-1} A'_2 W_2) \cos \varphi, \end{cases}$$

in welchen Ausdrücken φ überall die Bedeutung hat:

$$\varphi = 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{n(ux + vy + wz)}{\lambda} \right).$$

Behandeln wir diesmal zuerst die Differentialgleichungen (VIII). Sofern wir vorläufig nur Mittel voraussetzen mit isotropem Moleculargefüge, so werden wir wie früher setzen:

$$(25) \quad \delta \xi = \delta \eta = \delta \zeta = \delta \xi', \quad \delta \xi' = \delta \eta' = \delta \zeta' = \delta \xi'.$$

Substituirt man jetzt die Ausdrücke (IX_a) und (IX_b), so wird z. B. die erste der Gleichungen VIII:

$$\begin{aligned} & m \frac{4\pi^2}{T^2} \delta \xi (\mathfrak{A}_1 U_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 U_2) \\ & + \left[m \frac{4\pi^2}{T^2} - \left(\alpha - \gamma \frac{2\pi}{T} \sqrt{-1} \right) \right] \delta \xi' (A'_1 U_1 + \sqrt{-1} A'_2 U_2) \\ & = -g \frac{2\pi}{T} \sqrt{-1} \delta \xi' (A'_1 V_1 + \sqrt{-1} A'_2 V_2), \end{aligned}$$

und bei Einführung der früheren Bezeichnungen:

$$\begin{aligned} & m \delta \xi (\mathfrak{A}_1 U_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 U_2) \\ & - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} m' \delta \xi' (A'_1 U_1 + \sqrt{-1} A'_2 U_2) \\ & = -f' \lambda \sqrt{-1} m' \delta \xi' (A'_1 V_1 + \sqrt{-1} A'_2 V_2). \end{aligned}$$

Dafür lässt sich dann schreiben:

$$\begin{aligned}
 & A'_1 U_1 \left(\frac{m \mathfrak{A}_1 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_1 \delta \mathfrak{s}'} \right) \\
 & + \sqrt{-1} A'_2 U_2 \left(\frac{m \mathfrak{A}_2 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_2 \delta \mathfrak{s}'} \right) - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} (A'_1 U_1 + \sqrt{-1} A'_2 U_2) \\
 & = -f' \lambda \sqrt{-1} (A'_1 V_1 + \sqrt{-1} A'_2 V_2), \\
 & A'_1 V_1 \left(\frac{m \mathfrak{A}_1 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_1 \delta \mathfrak{s}'} \right) \\
 & + \sqrt{-1} A'_2 V_2 \left(\frac{m \mathfrak{A}_2 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_2 \delta \mathfrak{s}'} \right) - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} (A'_1 V_1 + \sqrt{-1} A'_2 V_2) \\
 & = +f' \lambda \sqrt{-1} (A'_1 U_1 + \sqrt{-1} A'_2 U_2), \\
 & A'_1 W_1 \left(\frac{m \mathfrak{A}_1 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_1 \delta \mathfrak{s}'} \right) \\
 & + \sqrt{-1} A'_2 W_2 \left(\frac{m \mathfrak{A}_2 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_2 \delta \mathfrak{s}'} \right) - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} (A'_1 W_1 + \sqrt{-1} A'_2 W_2) = 0,
 \end{aligned}$$

sofern wir die beiden übrigen Gleichungen hinzufügen.

Man multiplicire dieselben jetzt einmal resp. mit U_1 , V_1 , W_1 und addire, und multiplicire sie sodann mit U_2 , V_2 , W_2 und addire wieder.

In Berücksichtigung der Beziehungen (24) erhält man dadurch:

$$(26) \quad \begin{cases} A'_1 \left(\frac{m \mathfrak{A}_1 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_1 \delta \mathfrak{s}'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) = -f' w (\sqrt{-1})^2 A'_2, \\ \sqrt{-1} A'_2 \left(\frac{m \mathfrak{A}_2 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_2 \delta \mathfrak{s}'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) = +f' w \sqrt{-1} A'_1. \end{cases}$$

Würde man in ähnlicher Weise die Gleichungen (VII) behandeln, so ergäben sich, wie ohne weiteres einleuchtet, die Bedingungen:

$$(27) \quad \begin{cases} n^2 - 1 = \frac{\Sigma m' A'_1 \delta x'}{m \mathfrak{A}_1 \delta x} = \frac{\Sigma m' A'_1 \delta y'}{m \mathfrak{A}_1 \delta y} = \frac{\Sigma m' A'_1 \delta z'}{m \mathfrak{A}_1 \delta z}, \\ \quad \quad \quad = \frac{\Sigma m' A'_2 \delta x'}{m \mathfrak{A}_2 \delta x} = \frac{\Sigma m' A'_2 \delta y'}{m \mathfrak{A}_2 \delta y} = \frac{\Sigma m' A'_2 \delta z'}{m \mathfrak{A}_2 \delta z}. \end{cases}$$

Und damit diese Ausdrücke miteinander verträglich seien, muss man für jede einzelne Molecularqualität haben:

$$(28) \quad \frac{A'_1}{\mathfrak{A}_1} = \frac{A'_2}{\mathfrak{A}_2}, \quad \frac{\delta x'}{\delta x} = \frac{\delta y'}{\delta y} = \frac{\delta z'}{\delta z} = \frac{\delta s'}{\delta s}.$$

Die letzte Bedingung ist als charakteristische Isotropiebedingung, welche von den linearen Bestandtheilen der angenommenen zusammengesetzten Bewegung einzeln erfüllt werden muss, a priori einzusehen. Wir hätten sie daher auch unmittelbar an die Spitze stellen können. Multiplicirt man dann die einzelnen Glieder dieser mehrfachen Gleichung rückwärts mit dem bezüglichen Verhältniss $m'A'/m\mathfrak{A}$ der Quantitäten der Bewegung der Körper- und Aethertheilchen und summirt die Produkte für alle Molecularquantitäten, so entsteht eben die entsprechende brechende Kraft, welche natürlich im vorliegenden Falle für beide Elemente des Kreisstrahles gleich sein muss. Eine erweiterte Betrachtung dieser Art findet man im folgenden Abschnitt.

Nunmehr ergibt die Einführung der ersten der Gleich. (28) in die Gleich. (26) die definitiven Coëxistenzbedingungen:

$$(29) \quad A'_2 = \pm A'_1, \quad \mathfrak{A}_2 = \pm \mathfrak{A}_1,$$

und man erhält schliesslich mittelst Eliminirung der Amplitudenverhältnisse:

$$(X) \quad n^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f w \lambda) - \sqrt{-1} g \lambda},$$

worin gesetzt ist:

$$(30) \quad f = f' \lambda_m^2.$$

Ausdruck (X) unterscheidet sich von Ausdruck (IV) einzig durch den Factor $w = \cos \psi$, mit welchem hier f multiplicirt erscheint.

In den magnetischen Mitteln sind also für Strahlen, welche dieselben unter beliebigen Winkeln zur magnetischen Axe durchlaufen, die möglichen Schwingungen circulare, aber der Unterschied der beiden Refractions- wie Extinctionscoëfficienten nimmt mit dem Cosinus des Neigungswinkels ψ ab.

3. Die elliptisch polarisirenden krystallisirten Mittel.

In einer früheren Arbeit¹⁾ bin ich zu dem Ergebniss gelangt, dass in den absorbirenden anisotropen Mitteln eine regelmässige Schwingungsbewegung nur möglich ist, wenn

1) Ketteler, Berl. Monatsber. p. 885. 1879.

die Eigenschwingungen der Körpertheilchen in Beziehung auf Periode und Dämpfung nach allen Richtungen gleich, die lineare Dichte derselben aber verschieden ist. Da vielleicht die Vereinigung zweier solcher Eigenschaften befremden wird, ich aber bis jetzt einen Fehler in meiner Schlussfolge nicht habe auffinden können, so möge daran erinnert werden, dass ja bekanntlich manche Krystalle, die sich optisch gleich verhalten, sich nach Anordnung der Theilchen, Elasticität u. s. w. verschieden zeigen, und dass selbst die optisch isotropen regulären Krystalle keineswegs mit einer amorphen festen Substanz oder gar einer Flüssigkeit zu identificiren sind.

Obige Annahmen lassen sich nun mit Leichtigkeit zur Construction optisch einaxiger¹⁾ elliptisch polarisirender Mittel verwerthen.

Was zunächst die Schwingungsarbeit der Körpertheilchen betrifft, so gelten für dieselbe, sofern ja letztere in Bezug auf α und γ als isotrop angesehen werden sollen, die ungeänderten Differentialgleichungen (VIII). In dieselben sind wieder die Integralausdrücke (IX_a) und (IX_b) einzuführen, doch da im vorliegenden Falle auch für die Aethertheilchen complexe Amplituden zu erwarten sind, so sollen fortan in ersteren die Bezeichnungen $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2$ durch A_1, A_2 ersetzt werden. Acceptiren wir endlich für unsere Krystallmolecüle auch die Beziehungen (25), so gelangen wir wieder zu den Gleichungen (26), nämlich:

$$(31) \quad \begin{cases} \frac{m A_1 \delta \delta'}{m' A_1' \delta \delta'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} = f w \lambda \frac{A_2'}{A_1}, \\ \frac{m A_2 \delta \delta'}{m' A_2' \delta \delta'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} = f w \lambda \frac{A_1'}{A_2}. \end{cases}$$

Wir wollen die Amplituden A_1, A_1' auf diejenigen Linear-schwingungen beziehen, die senkrecht zum Hauptschnitt erfolgen, und die man für die gewöhnlichen Krystalle die

1) Optisch zweiaxige Mittel mit elliptischer Polarisation scheint es nicht zu geben; wenigstens sind bisher noch keine mit Sicherheit als solche nachgewiesen. Die hier vorgetragene Theorie macht dieselben geradezu unwahrscheinlich.

ordinären nennt. Die Amplituden A_2 , A'_2 werden dann denjenigen Schwingungen entsprechen, welche im Hauptschnitt erfolgen und welche die extraordinären heissen.

Die rechts stehenden reciproken Amplitudenverhältnisse lassen sich durch Multiplication beider Gleichungen eliminiren. Man erhält so:

$$2) \left(\frac{m A_1 \delta \tilde{s}}{m' A'_1 \delta \tilde{s}'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) \left(\frac{m A_2 \delta \tilde{s}}{m' A'_2 \delta \tilde{s}'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) = f'^2 w^2 \lambda^2.$$

Was weiter die beiden übrig gebliebenen Amplitudenverhältnisse betrifft, so wollen wir uns zunächst den elliptisch polarisirenden Krystall als einfach denken. Offenbar wird dann für $f'w = 0$ (also z. B. beim Kalkspath für $f' = 0$ und beim Quarz für $w = 0$, $\psi = 90^\circ$) der erste Factor vorstehender Gleichung implicite die brechende Kraft der ordinären und der zweite die der extraordinären Schwingungen enthalten.

Um diesen Zusammenhang aufzudecken, erinnere ich daran, dass früher¹⁾ für (virtuelle) Schwingungen, die seitens einer äusseren spontan eingreifenden Kraft senkrecht zur Strahlrichtung u , v , w in einem einfachen anisotropen Mittel hervorgerufen werden, die Beziehung aufgestellt wurde:

$$\frac{u^2}{\frac{\delta x'_0}{\delta x} - \frac{\delta s'}{\delta s}} + \frac{v^2}{\frac{\delta y'_0}{\delta y} - \frac{\delta s'}{\delta s}} + \frac{w^2}{\frac{\delta z'_0}{\delta z} - \frac{\delta s'}{\delta s}} = 0.$$

Darin bedeuten $\delta s'/\delta s$ das variable, $\delta x'_0/\delta x$, $\delta y'_0/\delta y$, $\delta z'_0/\delta z$ die das Mittel charakterisirenden axialen Arbeitsverhältnisse der Körper- und Aethertheilchen, welche der Einheit des Verhältnisses $m'A'/mA$ ihrer Bewegungsquantitäten entsprechen. Sofern nun für einen schwach doppeltbrechenden Körper (wie Quarz) der Winkel zwischen Strahl und Wellennormale nur klein ist, so werden wir im Folgenden die virtuellen Strahlschwingungen ohne weitere Reduction mit den factischen Normalschwingungen identificiren dürfen.

Ist das Mittel optisch einaxig, so zerfällt obiger Ausdruck in die beiden Factoren:

$$\left(\frac{\delta x'_0}{\delta x} - \frac{\delta s'}{\delta s} \right) \left(\frac{\delta x'_0}{\delta x} \cos^2 \psi + \frac{\delta z'_0}{\delta z} \sin^2 \psi - \frac{\delta s'}{\delta s} \right) = 0.$$

1) Ketteler, Berl. Monatsber. l. c. p. 893.

Wir haben demnach für die ordinären, resp. extraordinären Schwingungen die Arbeitsverhältnisse:

$$(33) \quad \frac{\delta s'}{\delta s} = \frac{\delta x'_0}{\delta x}, \quad \frac{\delta s'}{\delta s} = \frac{\delta x'_0}{\delta x} \cos^2 \psi + \frac{\delta z'_0}{\delta z} \sin^2 \psi,$$

und diese letzteren treten bei der gegenwärtigen Untersuchung an die Stelle der Gleichungen (28_b) der magnetischen Mittel.

Multiplizieren wir sie mit den bezüglichen Verhältnissen der Bewegungsquantitäten, so entstehen die brechenden Kräfte, und zwar:

$$n_i^2 - 1 = \frac{m' A'_1 \delta x'_0}{m A_1 \delta x}$$

für die (ordinären) Schwingungen senkrecht zum Hauptschnitt und:

$$n_i^2 - 1 = \frac{m' A'_2 \delta x'_0}{m A_2 \delta x} \cos^2 \psi + \frac{m' A'_2 \delta z'_0}{m A_2 \delta z} \sin^2 \psi$$

für die (extraordinären) Schwingungen im Hauptschnitt.

Da endlich die Amplitudenverhältnisse A'_1/A_1 , A'_2/A_2 einer und derselben Welle so angehören, dass das eine nicht ohne das andere zu Stande kommt, so ist offenbar $n_e = n_i = n$.

Man könnte folglich $n^2 - 1$ aus beiden vorstehenden Gleichungen eliminiren. Zweckmässiger erscheint es, diese letzteren zunächst zu benutzen, um aus Gleichung (32) die der Erfahrung unzugänglichen variablen Amplitudenverhältnisse selber fortzuschaffen.

Setzen wir zu dem Ende nach Analogie früherer Bezeichnungen:

$$(34) \quad D_x = \frac{\delta x'_0}{\delta x} \frac{\delta \mathfrak{s}}{\delta \mathfrak{s}'}, \quad D_z = \frac{\delta z'_0}{\delta z} \frac{\delta \mathfrak{s}}{\delta \mathfrak{s}'},$$

und abkürzungsweise:

$$(34_b) \quad D_\psi = D_x \cos^2 \psi + D_z \sin^2 \psi,$$

so geben die oben stehenden Ausdrücke:

$$(35) \quad \frac{m A_1 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_1 \delta \mathfrak{s}'} = \frac{\mathfrak{D}_x}{n^2 - 1}, \quad \frac{m A_2 \delta \mathfrak{s}}{m' A'_2 \delta \mathfrak{s}'} = \frac{\mathfrak{D}_\psi}{n^2 - 1}.$$

Durch Einführung dieser Werthe geht Gleichung (32) über in:

$$(32_b) \quad \left(\frac{\mathfrak{D}_x}{n^2 - 1} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) \left(\frac{\mathfrak{D}_\psi}{n^2 - 1} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) = f^2 w^2 \lambda^2.$$

Die so gewonnene Gleichung ist in Beziehung auf die brechende Kraft quadratisch. Durch Auflösen ergeben sich die beiden gleichwerthigen Ausdrücke:

$$(36) \quad \begin{cases} \frac{1}{n^2-1} = \frac{(\mathfrak{D}_x + \mathfrak{D}_\psi)N \mp \sqrt{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 N^2 + 4f^2 w^2 \lambda^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}}{2\mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}, \\ n^2 - 1 = \frac{(\mathfrak{D}_x + \mathfrak{D}_\psi)N \pm \sqrt{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 N^2 + 4f^2 w^2 \lambda^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}}{2(N^2 - f^2 w^2 \lambda^2)}. \end{cases}$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist:

$$(37) \quad N = \lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda, \quad \mathfrak{D} = D \lambda_m^2, \quad f = f' \lambda_m^2.$$

Halten wir uns einen Augenblick an die zweite Form, so ergibt sich für $\psi = 0$ wegen $\mathfrak{D}_\psi = \mathfrak{D}_x$, $w = 1$:

Bei Anwendung des positiven Vorzeichens:

$$n^2 - 1 = \frac{\mathfrak{D}_x}{N - \sqrt{f^2 \lambda^2}}$$

und bei Anwendung des negativen:

$$n^2 - 1 = \frac{\mathfrak{D}_x}{N + \sqrt{f^2 \lambda^2}}.$$

Dagegen wird für $\psi = 90^\circ$ wegen $\mathfrak{D}_\psi = \mathfrak{D}_x$, $w = 0$, und zwar bei positivem Zeichen:

$$n^2 - 1 = \frac{\mathfrak{D}_x}{N}$$

und bei Anwendung des negativen Zeichens:

$$n^2 - 1 = \frac{\mathfrak{D}_x}{N}.$$

Aus der Vergleichung dieser Extremfälle ergibt sich, dass der bezügliche vollständige Ausdruck (36_b) sich je nach dem Vorzeichen auf die brechende Kraft derjenigen Welle bezieht, die sich bei kleinem f verschwindend wenig von der ordinären, resp. extraordinären Welle der gewöhnlichen Krystalle unterscheidet, und die wir daher auch für die Mittel unserer dritten Classe als die gewöhnliche, resp. aussergewöhnliche bezeichnen wollen.

Dasselbe gilt von dem eleganteren und brauchbareren Ausdruck (36_a), und wenn wir die Brechungsexponenten

beider Wellen durch angehängte o , e unterscheiden und abkürzungsweise schreiben:

$$(38) \quad W = \sqrt{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 N^2 + f^2 w^2 \lambda^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi},$$

so charakterisirt sonach die Gleichung:

$$\frac{1}{n_o^2 - 1} = \frac{(\mathfrak{D}_x + \mathfrak{D}_\psi) N - W}{2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}$$

die ordinäre und:

$$\frac{1}{n_e^2 - 1} = \frac{(\mathfrak{D}_x + \mathfrak{D}_\psi) N + W}{2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}$$

die extraordinäre Welle. Denkt man sich endlich bei constantem λ die Refractionscoëfficienten a und Extinctionscoëfficienten b aller Richtungen ψ berechnet und etwa die directen oder reciproken Werthe der a , b auf den zugehörigen Radienvectoren abgetragen, so erhält man sonach zwei Paare von Rotationsflächen, von denen je eine Fläche die entsprechende ähnliche vollständig umhüllt.

Nachdem so die Fortpflanzungs- und Absorptionsgeschwindigkeit der beiden möglichen Wellen ermittelt worden, kehren wir nunmehr zur Schwingungsform derselben zurück. Hier handelt es sich wesentlich um die Bestimmung der Verhältnisse A'_2/A'_1 , A_2/A_1 der beiden aufeinander senkrecht gedachten zusammengehörigen Amplituden der Körper- und Aethertheilchen. Dividiren wir zu dem Ende zunächst die Gleichungen (35), so ergibt sich:

$$\frac{A'_2}{A'_1} \cdot \frac{A_1}{A_2} = \frac{\mathfrak{D}_x}{\mathfrak{D}_\psi}.$$

Führen wir ferner die Ausdrücke (35) auch in die Gleichungen (31) ein, so werden dieselben bei Benutzung der Abkürzungen (37) und unter Zuziehung der letzten Gleichung:

$$(39) \quad \begin{cases} \frac{\mathfrak{D}_x}{n^2 - 1} - N = f w \lambda \frac{A'_2}{A'_1} = f w \lambda \frac{A_2}{A_1} \frac{\mathfrak{D}_x}{\mathfrak{D}_\psi}, \\ \frac{\mathfrak{D}_\psi}{n^2 - 1} - N = f w \lambda \frac{A'_1}{A'_2} = f w \lambda \frac{A_1}{A_2} \frac{\mathfrak{D}_\psi}{\mathfrak{D}_x}. \end{cases}$$

Wir erhalten demnach vermöge der bekannten brechenden Kräfte:

$$(39_b) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) N - W = 2fw\lambda \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_o \mathfrak{D}_x, \\ (\mathfrak{D}_\psi - \mathfrak{D}_x) N - W = 2fw\lambda \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_o \mathfrak{D}_\psi, \\ (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) N + W = 2fw\lambda \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_e \mathfrak{D}_x, \\ (\mathfrak{D}_\psi - \mathfrak{D}_x) N + W = 2fw\lambda \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_e \mathfrak{D}_\psi, \end{array} \right.$$

Daraus folgen die wichtigen und einfachen Beziehungen:

$$(40) \quad \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_o = -\left(\frac{A_1}{A_2}\right)_e, \quad \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_o = -\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_e.$$

Sie sagen aus, dass die Verhältnisse der Aetheramplituden im und senkrecht zum Hauptschnitt für beide möglichen Strahlen reciprok sind, und dass die bezüglichen beiden Ellipsen in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden.

Für die Amplituden der Körpertheilchen ergibt sich weniger einfach:

$$(41) \quad \left(\frac{A'_2}{A'_1}\right)_o = -\left(\frac{A'_1}{A'_2}\right)_e \frac{\mathfrak{D}_x^2}{\mathfrak{D}_\psi^2}, \quad \left(\frac{A'_1}{A'_2}\right)_o = -\left(\frac{A'_2}{A'_1}\right)_e \frac{\mathfrak{D}_\psi^2}{\mathfrak{D}_x^2}.$$

Ich setze jetzt in ersteren Beziehungen:

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_1^o = \mathfrak{A}_1^o, \quad A_2^o = \mathfrak{A}_2^o (\cos \mathfrak{d}_o + \sqrt{-1} \sin \mathfrak{d}_o), \\ A_2^e = \mathfrak{A}_2^e, \quad A_1^e = \mathfrak{A}_1^e (\cos \mathfrak{d}_e + \sqrt{-1} \sin \mathfrak{d}_e), \end{array} \right.$$

wo \mathfrak{A}_1 , \mathfrak{A}_2 , \mathfrak{d} wesentlich reelle Grössen bedeuten. Es folgt dann:

$$(40_b) \quad \left(\frac{\mathfrak{A}_2}{\mathfrak{A}_1}\right)_o = -\left(\frac{\mathfrak{A}_1}{\mathfrak{A}_2}\right)_e \quad \text{tg } \mathfrak{d}_o = \text{tg } \mathfrak{d}_e.$$

Demnach lassen sich nunmehr die zusammengehörigen linearen Schwingungscomponenten der Aethertheilchen in reeller Form angeben. Und zwar schreibt sich für die ordinäre Welle:

$$\varrho_1^o = \mathfrak{A}_1^o e^{\frac{2\pi}{\lambda} v^o z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a^o z}{\lambda} \right) \right]$$

$$\varrho_2^o = \mathfrak{A}_2^o e^{\frac{2\pi}{\lambda} v^o z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a^o z}{\lambda} \right) - \mathfrak{d} \right]$$

und für die extraordinäre:

$$\rho_1^e = \mathfrak{A}_1^e e^{\frac{2\pi}{\lambda} b^e z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t'}{T} + \frac{a^e z}{\lambda} \right) - b \right],$$

$$\rho_2^e = \mathfrak{A}_2^e e^{\frac{2\pi}{\lambda} b^e z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t'}{T} + \frac{a^e z}{\lambda} \right) \right],$$

oder auch:

$$\rho_1^e = c \mathfrak{A}_2^o e^{\frac{2\pi}{\lambda} b^e z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a^e z}{\lambda} \right) - b \right],$$

$$\rho_2^e = c \mathfrak{A}_1^o e^{\frac{2\pi}{\lambda} b^e z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a^e z}{\lambda} \right) \right],$$

sofern die laufende Zeit von einem anderen Anfangspunkte ab gezählt wird.

Die Vergleichung der ersten und letzten dieser Ausdrücke führt zu dem Satz: Die Aethertheilchen beider Strahlen beschreiben confocale Ellipsen, die aufeinander senkrecht stehen.

Auch für die Körpertheilchen sind die betreffenden b'_o , b'_e unter einander gleich, und zwar gleich b . Dagegen sind die Amplitudenverhältnisse beider Strahlen nicht mehr reciprok.

Wenngleich sich Refraktionsindex a und Extinctionsindex b mittelst der Gleichungen (36) nicht bloß als Function des Winkels ψ , sondern auch der Wellenlänge λ berechnen lassen, so führt doch die Entwicklung derselben zu wenig übersichtlichen Resultaten, und daher soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Etwas einfacher gestaltet sich die analoge Berechnung der Grössen $\mathfrak{A}_2/\mathfrak{A}_1$ und b mittelst der zweiten der Gleichungen (39_b) in der Form:

$$(43) \quad \left(\frac{\mathfrak{A}_2}{\mathfrak{A}_1} \right)_o = \frac{-2fw\lambda \mathfrak{D}_\psi}{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) N + \sqrt{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 N^2 + 4f^2 w^2 \lambda^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}}.$$

Vernachlässigt man nämlich das erste Glied des Wurzelausdrucks, so ist auch dann noch das Amplitudenverhältniss für die beiden Grenzfälle $\psi = 0$ und $\psi = 90^\circ$ streng richtig. Und für die intermediären ψ wird es der Wahrheit um so näher kommen, als:

$$(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 = (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_z)^2 \sin^4 \psi,$$

gegen:

$$f^2 w^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_z = f^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_z \cos^2 \psi,$$

als klein angenommen wird. Unter dieser Voraussetzung schreibt sich also:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{-2fw\lambda \mathfrak{D}_\psi}{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)(\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1}g\lambda) + 2fw\lambda \sqrt{\mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}}.$$

Man leitet daraus mittelst der Substitutionen (42) in bekannter Weise ab:

$$(43_b) \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2 &= \frac{4f^2w^2\lambda \mathfrak{D}_\psi^2}{[2fw\lambda \sqrt{\mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi} + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)(\lambda^2 - \lambda_m^2)]^2 + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 g^2 \lambda^2}, \\ \operatorname{tg} \mathfrak{d} &= \frac{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) g \lambda}{2fw\lambda \sqrt{\mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi} + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)(\lambda^2 - \lambda_m^2)}. \end{aligned} \right.$$

So lange \mathfrak{d} nicht gleich Null ist, die beiden rechtwinklichen Linearcomponenten also einen totalen Phasenunterschied ($90^\circ + \mathfrak{d}$) haben, sind A_2 , A_1 nicht die Axen der resultirenden Bahnellipse, sondern es erscheint diese letztere um einen gewissen Winkel gegen die Richtungen 1, 2 (senkrecht und parallel zum Hauptschnitt) gedreht. Nennt man den Drehungswinkel Ω und das Axenverhältniss $\operatorname{tg} \Gamma$, so berechnen sich beide mittelst der Formeln¹⁾:

$$\operatorname{tg} 2\Omega = \operatorname{tg} 2h \cos d, \quad \operatorname{tg} 2\Gamma = -\operatorname{tg} d \sin 2\Omega,$$

aus den gegebenen Grössen $A_2/A_1 = \operatorname{tg} h$ und $d = 90^\circ + \mathfrak{d}$.

Die Ausführung der Rechnung ergibt für den vorliegenden Fall:

$$\operatorname{tg} 2\Omega = \frac{-4fw\lambda \mathfrak{D}_\psi \cdot g\lambda}{4f^2w^2\lambda^2 \mathfrak{D}_\psi + 4fw\lambda \sqrt{\mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi} (\lambda^2 - \lambda_m^2) + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) [(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2]},$$

$$\operatorname{tg} 2\Gamma = \frac{-4fw\lambda \mathfrak{D}_\psi [2fw\lambda \sqrt{\mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi} + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)(\lambda^2 - \lambda_m^2)]}{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) \{4f^2w^2\lambda^2 \mathfrak{D}_\psi + 4fw\lambda \sqrt{\mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi} (\lambda^2 - \lambda_m^2) + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) [(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2]\}},$$

Werthe, von denen der erstere so klein ist, dass $\operatorname{tg} 2\Omega$ und $\sin 2\Omega$ vertauscht werden dürfen.

Insbesondere erhält man für die extremen Neigungswinkel ψ die zusammengehörigen Attribute:

$$\psi = 0, \quad \frac{A_2}{A_1} = \operatorname{tg} h = -1, \quad \mathfrak{d} = 0,$$

$$2\Omega = -\frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2 - f\lambda}, \quad \operatorname{tg} 2\Gamma = -\infty, \quad \operatorname{tg} \Gamma = -1.$$

$$\text{Sowie: } \psi = 90^\circ, \quad \frac{A_2}{A_1} = 0, \quad \operatorname{tg} \mathfrak{d} = \frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

$$2\Omega = 0, \quad \operatorname{tg} 2\Gamma = \operatorname{tg} \Gamma = 0.$$

¹⁾ Vgl. unten p. 117.

Für $\psi = 90^\circ$ hat sonach der Phasenunterschied (b) zwischen den Componenten der Aetherschwingung genau denselben Werth wie der Phasenunterschied (Δ) zwischen den bestehen bleibenden (ordinären) Schwingungen der Aether- und der Körpertheilchen. — Wie sich die bezüglichen Verhältnisse für die extraordinäre Lichtbewegung gestalten, ist hiernach klar und bedarf keiner besonderen Untersuchung. Die Ellipsen beider Strahlen stehen eben, wie schon angeführt, stets auf einander senkrecht.

Da sich schliesslich den Schwingungen der Körpertheilchen dasselbe δ zuordnet wie denen der Aethertheilchen, während die Amplitudenverhältnisse verschieden sind, so bilden sonach die beiden möglichen Aetherellipsen mit denen der Körperellipsen sehr kleine Winkel, auf deren explicite Berechnung ich indess verzichte.

Soweit bezog sich unsere Untersuchung auf einfache Mittel. Für den Fall eines zusammengesetzten Mittels denke man sich der Reihe nach alle einzelnen Molecularqualitäten bis auf eine einzige durch irgend welche feste Verbindungen von dem Zusammenschwingen mit den Aethertheilchen ausgeschlossen. Die einzelnen, successiv dem Mittel zukommenden brechenden Kräfte lassen sich dann in bisheriger Weise berechnen. Man habe so:

$$n_1^2 - 1 = \frac{m'_1 A'_1 \delta s'_1}{m \Re \delta s}, \quad n_2^2 - 1 = \frac{m'_2 A'_2 \delta s'_2}{m \Re \delta s} \dots$$

Gibt man dann schliesslich alle Körpertheilchen frei, so wird die totale brechende Kraft:

$$N^2 - 1 = \frac{m'_1 A'_1 \delta s'_1 + m'_2 A'_2 \delta s'_2 + \dots}{m \Re \delta s}.$$

Es ist folglich:

$$(45) \quad N^2 - 1 = \Sigma (n^2 - 1),$$

aber eine weitere detaillirte Behandlung solcher Mittel nicht wohl möglich.

Eine numerische Vergleichung der im letzten Paragraphen entwickelten Formeln mit den Versuchen Jamin's¹⁾

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 30, p. 55. 1850.

und v. Lang's¹⁾ dürfte übrigens schon wegen der Schwäche des Doppelbrechungsvermögens des Quarz eben so wenig zu angriffsfreien Resultaten führen, als ja diese Beobachtungen auch zwischen den Formeln Cauchy's und v. Lang's nicht haben entscheiden können.

* * *

Werfen wir hiernach auf die verschiedenen Arten von anisotropen Mitteln, die in der Optik behandelt werden, einen Rückblick, so werden im wesentlichen drei Hauptclassen derselben zu unterscheiden sein. Für die erste rührt das Doppelbrechungsvermögen von der Ungleichheit der linearen Dichte des Körpergefüges (gewöhnliche Krystalle, sich weiter eintheilend in einaxige und zweiaxige). Für die zweite hängt dasselbe von der Ungleichheit des Widerstandes für drehende Schwingungen ab (circular polarisirende Mittel, die sich in solche mit und ohne Axenrichtung zerfallen lassen). Die dritte (elliptisch polarisirende) endlich ist auf beide Ursachen zugleich zurückzuführen (Quarz etc.).

4. Drehung der Polarisationssebene und Depolarisation.

Für die Untersuchung der sogenannten Rotationspolarisation und der sie begleitenden Erscheinung der Depolarisation wenden wir uns wesentlich zu den Mitteln der beiden ersten Classen zurück und ziehen die der dritten Classe nur für die Richtung ihrer krystallographischen Hauptaxe hinzu.

Wenn nämlich jede der beiden rechts- und linkscircularen Wellen, welche sich mit ungleicher Geschwindigkeit und Absorption in diesen Mitteln fortpflanzen können, eine particuläre Lösung der Differentialgleichungen (I) und (II) bildet, so ist die allgemeinere Lösung offenbar die Coëxistenz von beiden, entsprechend den Beziehungen:

(XI) $\xi = \xi_1 + \xi_2$, $\eta = \eta_1 + \eta_2$, $\xi' = \xi'_1 + \xi'_2$, $\eta' = \eta'_1 + \eta'_2$,
worin unter den Particulärausschlägen die Ausdrücke (III) zu verstehen sind.

Denkt man sich insbesondere die Amplituden beider Kreiswellen als gleich, so wird die resultirende Bewegung der Aethertheilchen dargestellt durch:

1) v. Lang, Pogg. Ann. 140. p. 460. 1870.

$$(46) \quad \begin{cases} \xi = \mathfrak{A} [e^{-k_1 \delta} \cos (rt - m_1 \delta) + e^{-k_2 \delta} \cos (rt - m_2 \delta)], \\ \eta = \mathfrak{A} [e^{-k_1 \delta} \sin (rt - m_1 \delta) - e^{-k_2 \delta} \sin (rt - m_2 \delta)]. \end{cases}$$

Darin ist abkürzungsweise $(2\pi/\lambda)a = m$, $(2\pi/\lambda)b = k$, $2\pi/T = r$ gesetzt, und ist die bisherige Coordinate z durch $-\delta$ ersetzt, wo δ die Dicke der durchstrahlten Schicht bedeutet.

Und da für $\delta = 0$ beide Ausschläge sich resp. auf:

$$\xi = 2\mathfrak{A} \cos rt, \quad \eta = 0,$$

reduciren, so entspricht unserer Voraussetzung der Fall, dass in der Ebene $\delta = 0$ im Inneren des Mittels seitens einer spontan eingreifenden äusseren Kraft parallel der X -Axe lineare Schwingungen von der Amplitude $2\mathfrak{A}$ erregt werden.

Da der Theorie zufolge die beiden Differenzen $(a_1 - a_2)$ und $(b_1 - b_2)$ sich wechselseitig bedingen, so erscheint das bisher übliche Verfahren, von der letzteren einfach abzusehen, nicht mehr gerechtfertigt, sondern bedarf es einer eingehenden Untersuchung.

Vorstehende Ausdrücke lassen sich zunächst in bekannter Weise auf die Form bringen:

$$\xi = \mathfrak{A}_x \cos (rt - \chi_x), \quad \eta = \mathfrak{A}_y \cos (rt - \chi_y),$$

und für Amplitudenverhältniss $(\mathfrak{A}_y/\mathfrak{A}_x = \operatorname{tg} h)$ und Phasenunterschied $(d = \chi_x - \chi_y)$ ergibt sich leicht:

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tg}^2 h &= \frac{1 - \frac{2e^{-(k_1+k_2)\delta}}{e^{-2k_1\delta} + e^{-2k_2\delta}} \cos(m_1 - m_2)\delta}{1 + \frac{2e^{-(k_1+k_2)\delta}}{e^{-2k_1\delta} + e^{-2k_2\delta}} \cos(m_1 - m_2)\delta}, \\ \operatorname{tg} d &= \frac{e^{-2k_1\delta} - e^{-2k_2\delta}}{2e^{-(k_1+k_2)\delta}} \frac{1}{\sin(m_1 - m_2)\delta}. \end{aligned} \right.$$

Für $\operatorname{tg} \chi_x$ selbst erhält man:

$$(47_b) \quad \left\{ \operatorname{tg} \chi_x = \frac{e^{-k_1\delta} \sin m_1 \delta + e^{-k_2\delta} \sin m_2 \delta}{e^{-k_1\delta} \cos m_1 \delta + e^{-k_2\delta} \cos m_2 \delta} \right.$$

Die Bewegung der Aethertheilchen ist demzufolge eine elliptische, und zwar sind die Ellipsen-

axen nach Grössenverhältniss und Lage mit dem Abstand z veränderlich. Setzt man das Axenverhältniss derselben $= \operatorname{tg} \Gamma$ und bezeichnet ihren Drehungswinkel gegen die Axen der Ebene $z = 0$ durch Ω , so hängen deren Werthe mit den vorstehenden (h, d) durch die Beziehungen zusammen:

$$\cos 2h = \cos 2\Gamma \cos 2\Omega, \quad \sin 2h \cos d = \cos 2\Gamma \sin 2\Omega \\ \sin 2h \sin d = \mp \sin 2\Gamma,$$

Beziehungen, welche ich schon früher an einem anderen Orte¹⁾ verwerthet habe, und welche sich durch Division in die vorstehend (p. 113) aufgeführten Gleichungen:

$$(XII) \quad \operatorname{tg} 2\Omega = \operatorname{tg} 2h \cos d, \quad \operatorname{tg} 2\Gamma = -\operatorname{tg} d \sin 2\Omega$$

zusammenziehen. Darin gibt zugleich das Vorzeichen von Γ den Sinn der jedesmaligen Umlaufsbewegung.

Wir wollen zunächst indess die Ausdrücke (47) für schwach absorbirte Strahlen und für mässige Abstände z dadurch vereinfachen, dass wir die Exponentialfunctionen nach Potenzen von $-kz$ entwickeln, von diesen aber blos die ersten beibehalten. Es reduciren sich dann die Amplituden auf:

$$\mathfrak{A}_x = 2\mathfrak{A} e^{-\frac{k_1 + k_2}{2}z} \cos \frac{m_1 - m_2}{2}z,$$

$$\mathfrak{A}_y = -2\mathfrak{A} e^{-\frac{k_1 + k_2}{2}z} \sin \frac{m_1 - m_2}{2}z,$$

und für den Phasenunterschied kommt:

$$\operatorname{tg} d = -\frac{(k_1 - k_2)z}{\sin(m_1 - m_2)z},$$

welcher Ausdruck insbesondere für $z = 0$ in den Anfangswerth:

$$\operatorname{tg} d_0 = -\frac{k_1 - k_2}{m_1 - m_2} = -\frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2}$$

übergeht. Endlich wird noch:

$$\operatorname{tg} \chi_z = \operatorname{tg} \frac{1}{2}(m_1 + m_2)z \left[1 - \frac{(k_1 - k_2) \sin(m_1 - m_2)z}{2 \sin \frac{1}{2}(m_1 + m_2)z \cos^2 \frac{1}{2}(m_1 - m_2)z} \right].$$

Setzen wir jetzt die erstgewonnenen Ausdrücke in die Gleichungen (XII) ein, so kommt:

1) Ketteler, Carl's Repert. 16. p. 280. 1880 — Beibl. 4. p. 879. 1880. — Vgl. Billet, Traité d'optique physique. 2. p. 55.

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\Omega &= -\operatorname{tg}(m_1 - m_2) \frac{\sin(m_1 - m_2)}{\sqrt{\sin^2(m_1 - m_2) + (k_1 - k_2)^2}}, \\ \operatorname{tg} 2\Gamma &= \frac{(k_1 - k_2)}{\sin(m_1 - m_2)} \sin 2\Omega. \end{aligned}$$

Oder einfacher:

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Omega = -\frac{m_1 - m_2}{2}, \quad \Gamma = -\frac{k_1 - k_2}{2}. \end{array} \right.$$

Für schwach absorbirende circular polarisierende Mittel ist demnach 1) der Drehungswinkel der Axen der entstehenden Ellipse der Differenz der beiden Refractionscoëfficienten sich zuordnenden inneren Wellenlängen (a/λ), ist ferner 2) das Verhältniss dieser Axen der Differenz der beiden Extinctionscoëfficienten sich zuordnenden Absorptionen (b/λ), und sind 3) Drehungswinkel und Axenverhältniss der Dicke der durchstrahlten Schicht proportional. Damit geht denn die ursprünglich geradlinige Schwingung in immer flacher werdende elliptische über und erfährt so eine zunehmende Depolarisation.

Für diejenigen Strahlen endlich, für welche bereits die erste Potenz von:

$$-\frac{k_1 - k_2}{m_1 - m_2} = -\frac{\Gamma}{\Omega} = d_0$$

vernachlässigt werden darf, schreibt sich kürzer:

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = 2\mathfrak{A} e^{-\frac{k_1 + k_2}{2}} \cos \frac{m_1 - m_2}{2} \cos \left(r t - \frac{m_1 + m_2}{2} \right) \\ \eta = -2\mathfrak{A} e^{-\frac{k_1 + k_2}{2}} \sin \frac{m_1 - m_2}{2} \cos \left(r t - \frac{m_1 + m_2}{2} \right). \end{array} \right.$$

In diesem ersten Extremfall bleiben folglich die Schwingungen der Aethertheilchen linear und liegen zugleich auf einer schraubenförmigen Fläche.

Für den zweiten Extremfall wäre dagegen $m_1 - m_2 = 0$, $d = d_0 = \pi/2$ und damit $\Omega = 0$, sodass diesmal die successiven gleichgerichteten Ellipsen eine völlig andere Fläche bilden.

Ich habe absichtlich diese Gegenüberstellung markirt, um auf das Einseitige derjenigen krystallographischen und chemischen Anschauung hinzuweisen, welche die Constitution

der in Rede stehenden unsymmetrischen Mittel als eine eigentlich schraubenförmige ansieht.

Wenden wir nunmehr die vorstehend erhaltenen Beziehungen auf die Versuche selbst an und führen zugleich nach Möglichkeit diejenigen Dispersionsausdrücke in sie ein, welche unter den Annahmen (I) und (II) entwickelt worden sind.

Was zunächst die Erscheinung der Depolarisation betrifft, so ist dieselbe von Dove an stark gefärbten Amethysten entdeckt, aber in ihren Einzelheiten und besonders in ihrer Abhängigkeit von der Farbe noch kaum studirt worden. Dove¹⁾ hat je nach der Färbung und Dicke der Schicht mit Leichtigkeit alle Uebergänge von der circularen Polarisation ($k_1/k_2 = \infty$) durch die elliptische hindurch zur linearen ($k_1/k_2 = 1$) hin verfolgen können. Ein Blick auf die Fig. 1 und 2 lehrt, dass derartige Beobachtungen am leichtesten für diejenigen Strahlen gelingen werden, für welche die Differenz der Refraktionsindices im Minimum ist.

Die von letzterer abhängige Rotation der Polarisations-ebene (Drehung der Ellipsenaxen) ist Gleichung (48) zufolge positiv für $m_2 > m_1$ oder $a_2 > a_1$. Nun haben wir p. 94 die Rechtsdrehung als positiv genommen und dem rechtscircularen Strahle den Brechungsindex a_1 , dem linkscircularen den Index a_2 zugelegt. Man hat folglich den Satz: Die Polarisations-ebene wird nach rechts oder links abgelenkt, je nachdem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der rechts- oder linkscircularen Welle die grössere ist.

Was ferner das Dispersionsgesetz dieses Rotationswinkels betrifft, so setzen wir in Ausdruck (48) die früher für ein einfaches, schwach absorbirendes Mittel erhaltenen Differenzen ($a_1 - a_2$) ein und nehmen fortan $z = 1$ mm.

Annahme (I) ergibt so vermöge Ausdruck 13:

$$(50) \quad \Omega = \frac{\pi f}{a} \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \left(1 - \frac{2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right),$$

und wenn speciell für den Fall verschwindend kleiner Depolarisation noch einfacher geschrieben werden darf:

1) Dove, Pogg. Ann. 110. p. 284. 1860.

$$(50_b) \quad \Omega = \frac{\pi f}{a} \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} = 2\pi \frac{f}{g} \left(\frac{b}{\lambda} \right),$$

so entspricht dem der Satz: In einem einfachen schwach depolarisirenden Mittel ist der einer bestimmten Farbe entsprechende Drehungswinkel der Polarisationssebene dem Absorptionscoëfficienten des Mittels für diese Farbe (b/λ) genau proportional.

Annahme (II) dagegen würde verlangen:

$$(51) \quad \Omega = \frac{2\pi F}{a} \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)g\lambda^2}{[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2]^2}.$$

Verweilen wir insbesondere bei denjenigen Substanzen, welche wie der Quarz dem Biot'schen Gesetze näherungsweise genügen. Um Annahme (I) mit letzterem in Einklang zu bringen, haben wir $\lambda = \lambda_m$ zu setzen, die Beobachtungen also auf die nächste Nähe der Absorptionsmitte zu beschränken. Für die benachbarten Wellenlängen, für welche $(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2$ noch immer klein gegen $g^2 \lambda^2$ bleibt, passt dann die Reihenentwicklung:

$$\frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} = -\frac{\mathfrak{D}}{g^4} + \frac{\mathfrak{D}}{g^2} \left(1 + 2 \frac{\lambda_m^2}{g^2} \right) \frac{1}{\lambda^2} - \frac{\mathfrak{D} \lambda_m^4}{g^4} \frac{1}{\lambda^4},$$

deren einzelne Glieder sich mit dem gleichfalls von der Wellenlänge etwas beeinflussten Factor f/a in den Ausdruck zusammenfassen lassen:

$$(52_a) \quad \Omega = -A + \frac{B}{\lambda^2} - \frac{C}{\lambda^4}.$$

Während die beiden ersten Glieder desselben bekanntlich die von Stefan¹⁾ verificirte Formel ausmachen, bilden die beiden letzten die neuerdings von Boltzmann²⁾ vorgeschlagene; nur ist in dieser das Vorzeichen beider Glieder das gleiche. Vorstehende Reihe bewahrt übrigens selbst in dem allgemeineren Fall, dass auch der zweite Factor des Ausdrucks (50) zu einigem Einfluss gelangte, noch ihre Gültigkeit.

Wenn wir denn jetzt die vollständigen Ausdrücke (50) oder (52) auf die Rotationspolarisation des Quarz in Anwendung bringen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass sie

1) Stefan, Wien. Ber. 1. (2) p. 88. — Pogg. Ann. 122. p. 631. 1864.

2) Boltzmann, Pogg. Ann. Jbld. p. 128. 1874.

mit ihren drei Constanten die Beobachtungen noch genauer darstellen werden, als es die bisherigen zweiconstantigen Formeln schon jetzt thun. Diese Anwendung läuft übrigens darauf hinaus, dass wir die in einer früheren Abhandlung¹⁾ ausgesprochene Vermuthung, dass der Hauptsitz aller brechenden Kräfte im äussersten Ultraviolett gelegen und durch sehr beträchtliche Reibungsconstanten charakterisirt sei, hiermit auch auf die circularpolarisirenden Kräfte ausdehnen.

Da Annahme (II), wie leicht ersichtlich, dem Biot'schen Gesetze niemals entspricht, so ziehen wir den Schluss, dass wenigstens für alle diejenigen Medien, welche das erwähnte Gesetz näherungsweise befolgen, nur ungleiche Reibungskräfte, nicht dagegen ungleiche Molecularkräfte die Circularpolarisation bedingen.

Was noch die Rotationsdispersion zusammengesetzter Mittel betrifft, so wird sich auch diese auf die allgemeine Reihenform bringen lassen:

$$(52) \quad \Omega = A' + \frac{B'}{\lambda^2} + \frac{C'}{\lambda^4} + \dots,$$

aber Vorzeichen und Grössenverhältniss der einzelnen Glieder bleiben darin unbestimmt. Bemerkenswerther Weise findet Lommel²⁾, welcher, mit Boltzmann $A' = 0$ setzt, dass z. B. für die Fraunhofer'sche Linie D die beiden (übrig bleibenden) Glieder des magnetischen Drehungswinkels des Schwefelkohlenstoffes sich ungefähr verhalten wie 3:1, während für die nämliche Linie sich dieses Verhältniss beim Quarz herausstellt wie 20:1.

Bezieht man endlich auch die dem Ausdruck (14) entsprechende directe Formel:

$$\Omega = \frac{\pi}{a} \sum \frac{f}{\lambda^2 - \lambda_m^2} \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}$$

auf die magnetische Drehung und setzt irgend einen Mittelwerth des Factors $f/(\lambda^2 - \lambda_m^2)$, in welchem noch λ_m^2 vernachlässigt werden mag, vor das Summenzeichen, so schreibt sich sonach:

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 364. 1881.

2) Lommel, Wied. Ann. 14. p. 531. 1881.

$$\Omega = \pi f \frac{a^2 - 1}{a \lambda^2}.$$

Andererseits hat bekanntlich H. Becquerel¹⁾ seine Versuche über die magnetische Rotation in das wenig verschiedene empirische Näherungsgesetz:

$$\Omega = C \frac{n^2 (n^2 - 1)}{\lambda^2}$$

zusammengefasst.

Das Drehungsvermögen des Quarz haben Soret und Sarasin²⁾ zwischen den Fraunhofer'schen Linien *R* und *A* beobachtet und mit Zunahme der Wellenlänge den Formeln entsprechend abnehmend gefunden. Desains³⁾ hat dasselbe unter Anwendung strahlender Wärme sich (bis auf $\frac{1}{3}^\circ$) weiter vermindern gesehen, aber es scheint bei diesen Messungen unbestimmt geblieben zu sein, ob sich etwa schliesslich der Sinn der Rotation umkehrt.

Eine solche Umkehr zeigt in der That die Weinsäure als sogenannte Dispersionsanomalie.⁴⁾ Während man bisher genöthigt war, diese Erscheinung auf eine Coexistenz rechts- und linksdrehender Bestandtheile zurückzuführen, lehrt der Verlauf der Curven der Fig. 1 und 2, dass dieselbe auch möglich ist bei einem einfachen Mittel, und zwar sowohl nach der einen wie nach der anderen Annahme.

Da endlich die Differenzen $(a_1 - a_2)$, resp. $(b_1 - b_2)$, wie sie sich aus sämtlichen Formeln dieser Abhandlung ergeben, im wesentlichen proportional sind den Factoren $(a^2 - b^2 - 1)$, resp. $2ab$, diese letzteren sich aber parallel der Dichtigkeit ändern, so hat man noch den allgemeingültigen Satz: Drehung der Polarisationssebene und Depolarisation verhalten sich nahezu wie die Dichtigkeit.

Wie schon erwähnt, ist das Axenverhältniss der resul-

1) H. Becquerel, *Compt. rend.* **90.** p. 1407. 1880. Beibl. **4.** p. 808. 1880.

2) Soret und Sarasin, *Compt. rend.* **83.** p. 818. 1877. *Pogg. Ann.* **157.** p. 447. 1877.

3) Desains, Beibl. **1.** p. 392. 1877.

4) Vgl. Landolt, *Chem. Ber.* **13.** p. 2329. 1880. Beibl. **5.** p. 298. 1881.

tirenden Bahnellipse bisher irrthümlicher Weise meist gleich Null angenommen, resp. vernachlässigt worden. Um daher einer weiteren experimentellen Untersuchung desselben eine vollkommen streng theoretische Unterlage zu geben, dazu soll der folgende letzte Abschnitt dienen.

5. Die circulare Reflexion und Refraction.

Die allgemeinen Grenz- oder Uebergangsbedingungen des Lichtes sind wiederholt von mir aufgestellt und angewandt worden.¹⁾ Beschränken wir uns auch in diesem fünften Abschnitt auf senkrechte Incidenz, so schreiben sich dieselben wie folgt:

$$(XIII) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\xi_R}{dx} = \frac{d\xi_D}{dx}, \quad \frac{d\eta}{dx} + \frac{d\eta_R}{dx} = \frac{d\eta_D}{dx} \\ \frac{d\xi}{dz} + \frac{d\xi_R}{dz} = \frac{d\xi_D}{dz}, \quad \frac{d\eta}{dz} + \frac{d\eta_R}{dz} = \frac{d\eta_D}{dz} \end{array} \right\} z = 0.$$

Dabei ist das bisherige Coordinatensystem zu Grunde gelegt, bei welchem die Z -Axe mit dem Lothe, und die XY -Ebene mit der Trennungsfläche beider Mittel zusammenfällt. Die angehängten Indices R, D beziehen sich auf das reflectirte, resp. durchgehende Licht.

Wir denken uns im Folgenden das erste Mittel als ideell durchsichtig, und wenn wir dafür der Einfachheit wegen geradezu den freien Aether supponiren, so werden sich doch die abzuleitenden Formeln mit Leichtigkeit auf jedes andere praktisch durchsichtige Mittel verwendbar machen lassen.

Dies vorausgesetzt, haben wir, sofern bekanntlich ausschliesslich die Schwingungen der Aethertheilchen in Betracht kommen, für eine als einfallend gedachte circulare Welle die Componenten:

$$(XIV_a) \quad \xi = \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{z}{\lambda} \right), \quad \eta = \pm \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{z}{\lambda} \right),$$

ferner für die reflectirte:

$$(XIV_b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_R = \Re \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda} \right) - \chi_R \right], \\ \eta_R = \pm \Re \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda} \right) - \chi_R \right], \end{array} \right.$$

¹⁾ Ketteler, Wied. Ann. 3. p. 83. 1878. — 7. p. 107. 1879. — Berl. Monatsb. Nov. 1879. p. 909.

und für die durchgehende:

$$(XIV_e) \quad \begin{cases} \xi_D = \mathfrak{D} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) - \chi_D \right], \\ \eta_D = \pm \mathfrak{D} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) - \chi_D \right]. \end{cases}$$

Die Substitution dieser Ausdrücke in Gleichungen (XIII) führt zu vier Bedingungen, die zu je zweien identisch sind. Es sind die nämlichen, welche auch für inactive Mittel gelten, und welche die explicite Berechnung der unbekannten \Re , \mathfrak{D} , χ_R , χ_D gestatten.

Beschränken wir uns zuerst auf reflectirtes Licht und geben den Attributen desselben etwa bei einfallendem rechts-circularen Licht den Index 1, bei einfallendem linkscircularen den Index 2. Man hat alsdann zufolge früheren Arbeiten¹⁾:

$$(54) \quad \begin{cases} \Re_1^2 = \frac{(a_1 - 1)^2 + b_1^2}{(a_1 + 1)^2 + b_1^2}, & \operatorname{tg} \chi_{R_1} = \frac{2b_1}{a_1^2 + b_1^2 - 1}, \\ \Re_2^2 = \frac{(a_2 - 1)^2 + b_2^2}{(a_2 + 1)^2 + b_2^2}, & \operatorname{tg} \chi_{R_2} = \frac{2b_2}{a_2^2 + b_2^2 - 1}. \end{cases}$$

Und lässt man endlich linear polarisirtes Licht einfallen, dessen Schwingungen der X -Axe parallel sind, so entspricht demselben die Superposition zweier gleich intensiver, entgegengesetzt rotirender Kreiswellen:

$$\xi = \cos(rt - s\zeta) + \cos(rt + s\zeta), \quad \eta = \sin(rt - s\zeta) - \sin(rt + s\zeta).$$

Die sich ihr zuordnende Schwingungsbewegung des reflectirten Lichtes ist dann darstellbar durch die analogen Ausdrücke:

$$(55) \quad \begin{cases} \xi = \Re_1 \cos(rt + s\zeta - \chi_1) + \Re_2 \cos(rt + s\zeta - \chi_2) \\ \eta = \Re_1 \sin(rt + s\zeta - \chi_1) - \Re_2 \sin(rt + s\zeta - \chi_2). \end{cases}$$

Darin ist abkürzungsweise $2\pi/T = r$, $2\pi/\lambda = s$ und $z = -\zeta$ gesetzt worden.

Bringen wir letztere auf die Form:

$$\xi = \mathfrak{A}_x \cos(rt - \chi_x), \quad \eta = \mathfrak{A}_y \cos(rt - \chi_y),$$

so findet sich:

1) Ketteler, Wied. Ann. 1. p. 237. 1877.

$$(56) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x^2 = \mathfrak{R}_1^2 + \mathfrak{R}_2^2 + 2\mathfrak{R}_1\mathfrak{R}_2 \cos(\chi_1 - \chi_2), \\ \mathfrak{M}_y^2 = \mathfrak{R}_1^2 + \mathfrak{R}_2^2 - 2\mathfrak{R}_1\mathfrak{R}_2 \cos(\chi_1 - \chi_2), \\ \operatorname{tg} d = \operatorname{tg}(\chi_x - \chi_y) = \frac{\mathfrak{R}_1^2 - \mathfrak{R}_2^2}{2\mathfrak{R}_1\mathfrak{R}_2 \sin(\chi_1 - \chi_2)}. \end{cases}$$

Das reflectirte Licht ist sonach elliptisch polarisirt, und setzt man bei bekanntem $a_1, b_1; a_2, b_2$ die Ausdrücke (54) hierin ein, so erhält man mit Beihülfe der Gleichungen (XII) auch den Drehungswinkel und das Grössenverhältniss der Ellipsenaxen.

Dabei möge erwähnt werden, dass die in den Ausdrücken (54) vorkommenden Refractions- und Extinctionscoefficienten nicht bloß absolute, sondern auch relative sein können, sodass man es in der Hand hat, \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 beliebig klein, und χ_1 und χ_2 beliebig gross zu machen.

Hier möge die Durchführung des einfacheren Falles genügen, dass b gegen $a^2 - 1$ klein ist und b^2 vernachlässigt werden darf. Man hat dann:

$$\operatorname{tg} h = \frac{\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2} = \frac{\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2}{2\mathfrak{R}}, \quad \operatorname{tg} 2h = \frac{\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}},$$

$$\operatorname{tg} d = \frac{\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}(\chi_1 - \chi_2)}.$$

Weiter geben die Ausdrücke (54):

$$\frac{\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}} = \frac{2(a_1 - a_2)}{a^2 - 1}, \quad \chi_1 - \chi_2 = \frac{2b}{a^2 - 1} \left(\frac{b_1 - b_2}{b} - \frac{a_1^2 - a_2^2}{a^2 - 1} \right).$$

Folglich wird: $\operatorname{ctg} d = \frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} - \frac{2ab}{a^2 - 1}.$

Nunmehr geben die Gleichungen (XII):

$$(57) \quad \begin{cases} \Omega = \frac{a_1 - a_2}{a^2 - 1} \frac{\frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} - \frac{2ab}{a^2 - 1}}{\sqrt{1 + \left(\frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} - \frac{2ab}{a^2 - 1} \right)^2}}, \\ \Gamma = -\frac{a_1 - a_2}{a^2 - 1} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} - \frac{2ab}{a^2 - 1} \right)^2}}. \end{cases}$$

Von grösserem Interesse erscheint der Fall, dass das Licht von einem ersten Mittel aus in eine planparallele Schicht eines circularpolarisirenden Mit-

tels eindringt und nach einer zweimaligen Brechung in das erste Mittel wieder zurücktritt.

Einer einfallenden circularen Welle entsprechen diesmal¹⁾ bei senkrechter Incidenz die Ausdrücke:

$$(\mathfrak{D}\mathfrak{D}_i)^2 = \frac{16(a^2 + b^2)}{[(a+1)^2 + b^2]^2}, \quad \operatorname{tg}(\chi + \chi_i) = \frac{[1 - (a^2 + b^2)]b}{2(a^2 + b^2) + (1 + a^2 + b^2)a},$$

wo \mathfrak{D} , \mathfrak{D}_i die Schwächungscoefficienten der äusseren und inneren Brechung und χ , χ_i die zugehörigen Phasenänderungen sind. Vernachlässigt man b^2 und specialisirt, so kommt:

$$(58) \quad \begin{cases} (\mathfrak{D}\mathfrak{D}_i)_1 = \frac{4a_1}{(a_1+1)^2}, & \operatorname{tg}(\chi + \chi_i)_1 = -\frac{b_1}{a_1} \frac{a_1 - 1}{a_1 + 1}, \\ (\mathfrak{D}\mathfrak{D}_i)_2 = \frac{4a_2}{(a_2+1)^2}, & \operatorname{tg}(\chi + \chi_i)_2 = -\frac{b_2}{a_2} \frac{a_2 - 1}{a_2 + 1}. \end{cases}$$

Ist endlich das einfallende Licht linear, so werden die Schwingungen des austretenden Lichtes dargestellt durch:

$$(59) \quad \begin{cases} \xi = \mathfrak{A}_1 \cos(rt - m_1\delta - \vartheta_1) + \mathfrak{A}_2 \cos(rt - m_2\delta - \vartheta_2), \\ \eta = \mathfrak{A}_1 \sin(rt - m_1\delta - \vartheta_1) - \mathfrak{A}_2 \sin(rt - m_2\delta - \vartheta_2). \end{cases}$$

Darin ist gesetzt worden:

$$(59_b) \quad \begin{cases} \mathfrak{A}_1 = \frac{4a_1 e^{-k_1\delta}}{(a_1+1)^2}, & \mathfrak{A}_2 = \frac{4a_2 e^{-k_2\delta}}{(a_2+1)^2}, \\ \vartheta_1 = (\chi + \chi_i)_1, & \vartheta_2 = (\chi + \chi_i)_2, \end{cases}$$

und haben die Grössen r , m , k die frühere Bedeutung.

Reduciren wir wieder auf die Formen:

$$\xi = \mathfrak{A}_x \cos(rt - \chi_x), \quad \eta = \mathfrak{A}_y \cos(rt - \chi_y),$$

so findet sich diesmal:

$$(60) \quad \begin{cases} \mathfrak{A}_x^2 = \mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{A}_2^2 + 2\mathfrak{A}_1\mathfrak{A}_2 \cos[(m_1 - m_2)\delta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)] \\ \mathfrak{A}_y^2 = \mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{A}_2^2 - 2\mathfrak{A}_1\mathfrak{A}_2 \cos[(m_1 - m_2)\delta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)] \\ \operatorname{tg} d = \frac{\mathfrak{A}_1^2 - \mathfrak{A}_2^2}{2\mathfrak{A}_1\mathfrak{A}_2} \frac{1}{\sin[(m_1 - m_2)\delta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)]}. \end{cases}$$

Um die Attribute der Austrittsellipse zu erhalten, mögen bei der Entwicklung der Exponentialfunctionen der Ausdrücke (59_b) nur die ersten Potenzen von $k\delta$ beibehalten werden. Alsdann erhält man nahezu:

$$h = -\frac{1}{2} [(m_1 - m_2)\delta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)].$$

1) Ketteler, Wied. Ann. 3. p. 294. 1878.

Und sofern ebenso bei der Entwicklung von $\operatorname{tg} d$ die zweiten Potenzen von k und m , resp. von $(b_1 - b_2)$ und $(a_1 - a_2)$ vernachlässigt werden, erhält man:

$$\operatorname{tg} d = \frac{\frac{a_1 - a_2}{a} - k\delta \left(\frac{a_1 - a_2}{a} \frac{a - 1}{a + 1} + \frac{k_1 - k_2}{k} \right)}{\sin [(m_1 - m_2)\delta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)]}.$$

Demzufolge geben die beiden Formeln (XII) nahezu:

$$(61) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Omega = - \left[\frac{\pi}{k} (a_1 - a_2) \delta + \frac{1}{2} (\vartheta_1 - \vartheta_2) \right] \\ \Gamma = - \frac{\pi}{k} b \delta \left(\frac{b_1 - b_2}{b} + \frac{a_1 - a_2}{a} \frac{a - 1}{a + 1} \right) - \frac{1}{2} \frac{a_1 - a_2}{a} \frac{a - 1}{a + 1}. \end{array} \right.$$

Die zweite derselben reducirt sich selbstverständlich für $a = 1$ auf den für diesen Fall direct gefundenen Ausdruck (48_b):

$$\Gamma = - \frac{k_1 - k_2}{2} \delta.$$

In der ersteren hat $(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ den Werth:

$$(62) \quad \vartheta_1 - \vartheta_2 = \frac{b}{a} \frac{a - 1}{a + 1} \left[\frac{a_1 - a_2}{a} \left(1 - \frac{2a}{a^2 - 1} \right) - \frac{b_1 - b_2}{b} \right],$$

welcher gleichfalls für $a = 1$ verschwindet.

In diesem allgemeineren Fall sind also Drehungswinkel der Polarisationssebene und Depolarisation nicht mehr einfach der Schichtendicke proportional. Zur molecularen Drehung und Depolarisation addirt sich eine Drehung und Depolarisation der Grenzflächen, und der Depolarisationscoefficient ist ebenfalls geändert.

Durch gegenwärtige Abhandlung findet die systematisch von mir durchgeführte Theorie der Lichtbewegung in und an den ponderablen Mitteln ihren vorläufigen Abschluss. Ich erlaube mir, eine Aufzählung derjenigen Erscheinungen hier folgen zu lassen, welche durch meine bisherigen Untersuchungen schon befriedigend und einheitlich erklärt, d. h. auf die Annahme des Zusammenschwingens der Aether- und Körpertheilchen zurückgeführt sind. Die erwähnten Arbeiten enthalten:

1) Theorie der Refraction und Absorption oder der *Dispersion des Lichtes in absorbirenden isotropen und anisotropen Mitteln*, einschliesslich des *Dichroismus* und der *Dispersion der Aren*.

2) Theorie der Interferenzerscheinungen *dichroitischer*, senkrecht zur Axe geschliffener Platten im polarisirten Licht.

3) Theorie der *circular* und *elliptisch polarisirenden Mittel*.¹⁾

4) Theorie der *bewegten Mittel*.

5) Theorie des *Ueberganges des Lichtes zwischen absorbirenden isotropen und anisotropen Mitteln* und insbesondere der sogenannten *Metallreflexion*.

6) Theorie des *Ueberganges des Lichtes zwischen bewegten Mitteln*.

7) Theorie der *Totalreflexion* an isotropen Mitteln.

8) Andeutungen zur Theorie der früher sogenannten *elliptischen Polarisation der durchsichtigen Mittel*.

In Beziehung freilich auf die Erscheinungen der Phosphorescenz und Fluorescenz (sowie auf die Erklärung der positiven und negativen Reflexion) bleiben weitere Arbeiten erforderlich. Leider ist diese Materie allzusehr verwickelt und ermangelt anscheinend auch noch einer umfassenden, controversfreien experimentellen Behandlung, als dass eine strenge und nüchterne Theorie derselben schon jetzt versucht werden könnte.²⁾

Bonn, Ende Januar 1882.

1) Nachträgliche Bemerkung. Kurz nach Abschluss vorstehender Arbeit habe ich heute, den 6. Februar, aus einem gerade einlaufenden Correcturbogen zu Wied. Ann. Märzheft ersehen, dass Hr. Lommel seiner ersten, p. 88 citirten Abhandlung über circular polarisirende Mittel eine solche über elliptisch polarisirende Mittel hat folgen lassen. Noch sind mir Inhalt und Form derselben unbekannt.

2) Auf die jüngste Arbeit des Hrn. von Lang (Wien. Ber. Juni 1881) über die Brechungsquotienten „concentrirter“ Cyaninlösungen wird von anderer Seite eine Entgegnung vorbereitet.

V. Ueber die Aenderung des Farbentones von Spectralfarben und Pigmenten bei abnehmender Lichtstärke; von E. Albert.

(Hierzu Taf. II Fig. 3—17.)

In der Sammlung physiologischer Abhandlungen von Preyer, I. Reihe, 7. Heft, erschien unter dem Titel: „Ueber die Abhängigkeit der Farbenempfindung von der Lichtstärke“ eine Arbeit von Dr. A. Chodin, welche sich in ihrem ersten Theile mit demselben Thema beschäftigt. Chodin betont hierin die vollständige Analogie des Verhaltens von Pigmenten und Spectralfarben und kommt zu dem Schlusse, dass bei Abschwächung des Lichtes nicht Blau und Violett, sondern Gelb, Orange und Grün überwiegen; er bestätigt hiermit die Angaben Aubert's¹⁾, setzt sich dagegen in Widerspruch mit denen anderer.

So bemerkte Purkinje, dass Pigmente bei geringerer Beleuchtung farblos erscheinen, und dass Blau bei geringerer Helligkeit sichtbar wurde. Dove fand, dass Farben bei wechselnder Beleuchtungsstärke auch verschiedene Helligkeitsschwankungen erleiden. Die Beobachtung, dass das Blau bei geringerer Beleuchtung als das Roth sichtbar ist, machte er in einer Gemäldegallerie bei eintretender Abenddämmerung; dasselbe wurde in unabhängiger Weise von Graulich bemerkt.

Diesen Widerspruch sucht Chodin dahin zu erklären, dass die eben genannten Forscher nicht streng zwischen Lichteindruck und Farbeneindruck unterschieden.

Ich verweise wegen des Näheren auf die betreffende Abhandlung selbst.

Helmholtz machte Versuche mit Spectralfarben, welche den Angaben Chodin's direct entgegengesetzt sind. Der Versuch von Helmholtz²⁾ ist im wesentlichen folgender: In einem objectiven Spectrum werden durch einen Schirm mit zwei Spalten zwei Strahlengattungen isolirt, im betref-

1) Aubert, Physiologie der Netzhaut. p. 125.

2) Helmholtz, Phys. Optik. p. 317.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

fenden Falle waren dies Gelb und Violett. Das Violett erschien dem Auge natürlich dunkler als das Gelb; durch Erweiterung des dem Violett entsprechenden Spaltes konnte diese Helligkeitsdifferenz ausgeglichen werden. Wurde dann der Spalt vor dem Prisma, der die Lichtquelle für das erzeugte Spectrum war, verkleinert und somit die ganze Lichtmasse geschwächt, so machte sich diese Schwächung im Gelb stärker bemerkbar als im Violett.

Chodin wendet hiergegen ein, dass wir keine Mittel haben, die Helligkeit verschiedener Spectralfarben subjectiv gleich zu machen, da sie nach Qualität verschiedene Empfindungen geben. Ich kann den Einwand in dieser Form nicht für richtig erachten, obwohl dieselbe Ansicht auch von anderen vertreten wird. So sagt Siemens¹⁾: „Eine Vergleichung der durch unser Sehorgan hervorgerufenen Helligkeitsunterschiede ist unausführbar und ganz individuell. Ein richtiges Photometer sollte verschiedenartiges Licht dann als gleich angeben, wenn es uns in gleicher Weise entfernte Objecte erkennbar macht. Mit der Empfindung gleicher Helligkeit fällt diese Eigenschaft durchaus nicht zusammen. Betrachtet man eine Landschaft abwechselnd durch ein blaues und ein gelbes Glas, so erscheint sie im letzteren Falle viel heller, aber es ist darum, wenn das gelbe Glas viel Licht absorbiert, nicht ausgeschlossen, dass man durch das blaue Glas die Gegenstände viel deutlicher erkennt.

Das blaue Licht, welches in unser Auge gelangt, hat in diesem Falle für uns einen höheren Beleuchtungswerth, wenn es auch die geringere Helligkeitsempfindung hervorruft.“

Die Beobachtung an der Landschaft kann unter Umständen ganz richtig sein; dennoch glaube ich, lassen sich berechnete Einwände gegen den Satz erheben, dass gleiche Helligkeitsempfindung mit gleichem Beleuchtungswerth durchaus nicht zusammenfalle.

Ich will hier einen Versuch mittheilen, der Aufschluss über diese beiderseitigen Beziehungen gibt.

Eine Scheibe von weissem Carton wurde in der aus Fig. 3, 4 und 5 ersichtlichen Weise mit einem 1 mm breiten Schlitz

1) Siemens, Wied. Ann. 2. p. 547. 1877.

versehen; in einer Führung längs dieses Schlitzes lief ein Messingklotz mit Schraube, welcher durch eine Mutter in beliebiger Entfernung vom Mittelpunkte fixirt werden konnte. An dem Klötzchen war ein Metallstreifen von 1 mm Breite angelöthet, welcher durch den Schlitz der weissen Scheibe hervorragte und in der Weise umgebogen war, dass er die weisse Scheibe eben nicht berührte; längs des Schlitzes war dann auf den Carton ein Papierstreifen so aufgeklebt, dass von der Länge des Metallstreifens nur noch 1 mm sichtbar blieb. Der Metallstreifen wurde in einer Flamme mit Russ geschwärzt, und es war somit auf einer weissen Scheibe ein beweglicher, 1 qmm grosser schwarzer Index gegeben.

Wird diese Scheibe in Rotation versetzt, so mischt sich der schwarze Index mit um so weniger Weiss, je näher er dem Mittelpunkte des Kreises ist, und mit um so mehr, je näher er der Peripherie ist; die dadurch sich bildenden grauen Kreise werden im letzteren Falle immer schwächer werden und bei einer gewissen Entfernung vom Mittelpunkt ganz verschwinden. Es lässt sich nun z. B. im diffusen Tageslichte leicht diejenige Entfernung ausfindig machen, in welcher der graue Kreis oben noch erkannt werden kann. Führt man die rotirende Scheibe in diesem Zustande in einen Lichtkegel ein, der durch directes Sonnenlicht mittelst Heliostaten und eines Linsensystems erzeugt worden, so müsste, falls Fechner's psychophysisches Gesetz in allen seinen Consequenzen richtig wäre, der graue Ring sowohl in der grössten Nähe des Brennpunktes, wie in grösster Entfernung von demselben gleich deutlich erkennbar bleiben; die Abweichungen von eben genanntem Gesetze gestatten, die Strecke zu bezeichnen, innerhalb welcher der graue Ring auf der weissen Scheibe noch sichtbar ist. Man kann unter Umständen den Index noch weiter nach der Peripherie zu verschieben, ohne dass derselbe unsichtbar wird, die Strecke aber, innerhalb welcher er sichtbar ist, wird sich verkleinern; jedenfalls enthält der Lichtkegel auf irgend einem Punkte dieser Strecke diejenige Lichtmenge, welche das deutlichste Sehen ermöglicht, also im Sinne von Siemens den grössten Beleuchtungswerth hat.

(Ich bemerke, dass ich mittelst dieser Vorrichtung einen grauen Ring noch sehe, wenn der Unterschied der Helligkeit $\frac{1}{300}$ ist, während bei Helmholtz das höchste ein Unterschied von $\frac{1}{167}$ war.)

Da nun nach Helmholtz¹⁾ die Empfindungsstärke nicht proportional der objectiven Lichtstärke wächst, so tritt durch eine Vergrößerung dieser Intensität, welche ich als normale bezeichnen möchte, eine Verringerung der bestehenden Differenzen ein, in der Weise, dass die von der weissen Scheibe herrührende Helligkeitsempfindung sich hierbei bereits einem Maximum nähert, und deshalb die Stärke dieser Empfindung nicht in gleichem Maasse wächst, wie für den schwarzen Index. Das Umgekehrte findet statt bei einer Verringerung der Intensität.

Ist der graue Ring unsichtbar infolge zu starker Beleuchtung, so kann er ohne eine Ortsänderung der rotirenden Scheibe in dem Lichtkegel und bei gleichbleibender Entfernung des Index vom Mittelpunkte wieder sichtbar gemacht werden durch Einschaltung eines kleineren Diaphragmas in das Linsensystem oder eines Rauchglases in den Gang der Lichtstrahlen, oder indem man das Rauchglas vor das Auge hält und die rotirende Scheibe dadurch betrachtet.

Man wird nun wohl kaum dem Rauchglas einen grösseren Beleuchtungswerth zuschreiben wie einem farblosen, und doch verhält sich in unserem Falle das Rauchglas zu dem freien Auge wie das uns dunkel erscheinende blaue Glas zu dem hellen gelben bei der Betrachtung einer sonnenbeschienenen Landschaft. Es wird in derselben von manchen Gegenständen Licht in einer Stärke reflectirt werden, welche diejenige im Lichtkegel mit dem grössten Beleuchtungswerth bedeutend übertrifft. An solchen Gegenständen werden sofort mehr Details erkennbar, wenn eine Wolke die directe Sonnenbeleuchtung verhindert: es ist unschwer einzusehen, dass derselbe Erfolg leichter durch ein dunkles blaues, wie durch ein helles gelbes Glas erzielt wird.

Hierbei werden aber durch das blaue Glas einzelne

1) Helmholtz, Phys. Opt. p. 309—316.

Gegenstände nicht bloß deutlicher gesehen, wie durch das gelbe, sondern auch deutlicher wie mit freiem Auge. Es werden aber in der Landschaft auch Intensitäten vorkommen, die unter der normalen Lichtstärke sind. Selbstverständlich kann in diesem Falle durch ein farbiges Medium oder ein Rauchglas nicht mehr wahrgenommen werden wie mit freiem Auge.

Es fragt sich hier nur, ob durch das uns dunkler erscheinende blaue Glas mehr Einzelheiten wahrgenommen werden können wie durch das gelbe, z. B. bei den Helligkeitsunterschieden, die sie beide im Zustande der Sättigung haben. Dies muss entschieden verneint werden.

Was nun die Beziehungen zwischen gleicher Helligkeitsempfindung und gleichem Beleuchtungswerth bei verschiedenfarbigem Licht betrifft, so ist erstere als eine Annäherung an den letzteren zu betrachten.

Wenn durch zwei verschiedenfarbige Medien der graue Ring eben noch gesehen werden kann, so heisst dies doch nichts anderes, als dass beide physiologisch gleichwerthige Quantitäten Licht absorbiren und durchlassen, und insofern können sie, obwohl von verschiedener Qualität, dennoch sowohl unter sich, als auch mit einer entsprechenden Quantität weissen Lichtes in betreff ihrer Helligkeit als subjectiv gleichgeartet betrachtet werden. Nun verhält sich der gleiche Beleuchtungswerth zur gleichen Helligkeitsempfindung wie eine Messung zu einer Schätzung. Sind die Unterschiede recht gross, dann werden wir mit unserer Schätzung nicht im Zweifel sein, z. B. ein gesättigtes Blau wird uns unter allen Umständen dunkler erscheinen als ein gesättigtes Gelb. Auf Kosten der Sättigung kam das Blau so viel heller gemacht werden, dass es sich dem Gelb nähert; es wird auch ein Moment kommen, wo man beide für gleich hell hält, aber man kann dies nicht annähernd mit der gleichen Sicherheit behaupten, wie z. B. von zwei grauen Körpern.

Unser Urtheil wird hierbei auch Täuschungen unterliegen, indem wir gewiss geneigt sind, die Farbe, die im gesättigten Zustande die dunklere ist, nachher bei gleichem Beleuchtungswerthe für die hellere zu halten.

Trotz dieser Unsicherheit, die wir bei der Vergleichung verschiedener Qualitäten an den Tag legen, besitzen doch die Farben, die wir für gleich hell schätzen, unter allen Umständen eher einen gleichen Beleuchtungswerth, als solche, denen wir starke Helligkeitsdifferenzen zuerkennen, sodass man also nicht mit Siemens behaupten kann, „gleiche Helligkeitsempfindung fiele durchaus nicht mit gleichem Beleuchtungswerthe zusammen.“

Ein Ausgleich der Helligkeit, wie er von Helmholtz vorgenommen wurde, war also nicht bloß berechtigt, sondern er bot die einzige Möglichkeit, das Verhalten der verschiedenen Partien des Spectrums angehörigen homogenen Farben bei Lichtabschwächung zu erkennen.

Es ist eine vollkommene Verkenennung der bestehenden Beziehungen, wenn Chodin nach seinen Einwürfen gegen den Versuch von Helmholtz zu dem Schlusse kommt, wir müssten uns mit jenen reinen, isolirten und gesättigten Farben begnügen, welche wir im Spectrum haben, und solche Farben verhielten sich bei Verringerung der Lichtintensität wie Pigmentfarben, bei welchen Gelb, Orange und Grün bei Abschwächung des Lichtes überwiegen. Der Versuch Helmholtz kann ganz gut neben den von Chodin beobachteten Veränderungen des Spectrums bestehen; auf keinen Fall dürfen diese mit den Veränderungen der Pigmentfarben in einen solchen Zusammenhang gebracht werden, wie dies von Chodin geschehen ist.

Um diese Behauptung zu beweisen, ist es nöthig, die Veränderungen der Spectralfarben zu besprechen.

Schon vor Chodin hat v. Bezold¹⁾ über diesen Gegenstand Untersuchungen angestellt, allerdings zu anderen Zwecken. Die Beobachtungen wurden an einem objectiven Spectrum angestellt, die Helligkeitsänderungen durch Diaphragmen hervorgerufen.

v. Bezold²⁾ kam zu dem Resultate, dass bei Verminderung des Lichtes die rothen Töne immer weiter gegen die Mitte des Spectrums zuschreiten. Die Umgebung von *D*

1) v. Bezold, Pogg. Ann. 150. p. 238. 1873.

2) l. c.

zeigt die Farbe der Mennige, Gelb verschwindet ganz, und erst ein wenig vor der Mitte zwischen *D* und *E* beginnt das Grüne und erstreckt sich noch etwas über *F* hinaus, wo es ohne jede weitere Vermittelung an Violett grenzt.

Man hat nur drei Farben, Roth, Violett und Grün vor sich, hierbei ist das violette Ende noch nicht merklich verkürzt, wohl aber das rothe, welches jedoch gegen die brechbarere Seite verschoben erscheint.

Vermindert man die Helligkeit noch mehr, so wird zuerst das Violett gänzlich unsichtbar, das Roth erscheint Braunroth, das Grün blasst ab. Allmählich wird auch das Braunroth unsichtbar, und nur der mittlere Theil bleibt noch in blassgrünem Tone sichtbar. Zuletzt verschwindet auch hier die Farbenempfindung, ohne dass deshalb die Lichtempfindung aufhört, man kann sogar die Fraunhofer'schen Linien auf matt weisslichem Grunde erblicken.

v. Bezold erblickte darin, dass Roth, Grün und Violett eine so hervorragende Rolle bei diesen Untersuchungen spielten, einen Stützpunkt der Young-Helmholtz'schen Theorie dreier physiologischer Grundfarben.

Gegen diese Beobachtungen liesse sich nur einwenden, dass dieselben nicht mit isolirten Partien, sondern bei vollem Spectrum gemacht wurden, wobei Täuschungen durch Contrasterscheinungen nicht ausgeschlossen sind.

Chodin hat bei seinen Untersuchungen diesen möglichen Misstand beseitigt, indem er die einzelnen Farben durch einen metallenen Schieber mit verticalen Spalten, welcher hinter das Ocular seines Spectroskops eingeschaltet wurde, isoliren konnte. Die Beobachtung geschah in subjectiver Weise, die Verdunkelung wurde durch ein System von zehn Rauchgläsern erzielt, welche successive ausgeschaltet werden konnten. Die Methode mit Rauchgläsern ist entschieden nicht einwurfsfrei.

Seine beobachteten Veränderungen weichen in einzelnen Punkten von den v. Bezold'schen ab. Chodin sagt selbst hierüber: „Eine Differenz besteht darin, dass nach v. Bezold Violett sich lange nicht so verschmälert, und auch Roth

nicht, welches sich nach ihm nur nach dem Centrum verschiebt.“ Für das Roth kann ich eine in Betracht kommende Differenz nach Vergleichung der beiderseitigen Originalangaben nicht finden. Ferner ist bei v. Bezold die letzte sichtbare Farbe Grün, bei Chodin ein Gelblichröthlich und dunkles Rothorange. Chodin führt diese Abweichung darauf zurück, dass v. Bezold seine Untersuchungen nicht mit isolirten Farben gemacht hat; ich glaube, dass die verschiedene Methode der Verdunkelung einen grösseren Antheil daran hat; ich werde später darauf zurückkommen.

Ich habe diese Untersuchungen wiederholt, und zwar an einem durch directes Sonnenlicht mittelst Heliostaten erzeugten objectiven Spectrum. An einem Schlitten war ein Schirm mit verticalem Spalte angebracht, der Spalt war in der Mitte durch einen horizontalen Streifen unterbrochen; dadurch wurde die jeweilig zu untersuchende isolirte Farbe durch einen schwarzen Balken in zwei Theile getrennt. Die Verdunkelungsstufen wurden für die untere Hälfte durch einen zwischen Spalt und Spectrum eingeschalteten Epistotister erreicht.

Das gleichzeitige Erblicken der unveränderten Farbe und der verdunkelten erleichterte das Erkennen, in welchem Sinne sich letztere verändere, während das sie trennende schwarze Band eine Einwirkung der gesättigten Farbe auf die verdunkelte verhinderte.

Die von mir beobachteten Veränderungen stimmen im wesentlichen mit den von Chodin angegebenen überein, nur ist für mich das rothe Ende schon bedeutend verkürzt, wenn das violette noch in seiner ganzen Ausdehnung sichtbar ist.

Trotz der Gleichheit der Beobachtung komme ich zu wesentlich anderen Folgerungen wie Chodin. Nach demselben ordnen sich bei Verminderung des Lichtes die Spectralfarben nach ihrer Helligkeit fast in dieselbe Reihe, wie die ist, in der sie im Spectrum nach ihrer sozusagen farbigen Helligkeit erscheinen.

Hierunter versteht Chodin die Helligkeit der ge-

sättigten Spectralfarben, wie sie von Fraunhofer¹⁾ und Vierordt²⁾ bestimmt wurde.

Die von denselben bei directem Sonnenlichte erhaltenen Werthe sind:

	Fraunhofer	Vierordt		Fraunhofer	Vierordt
Roth <i>B</i> . . .	32	22	Grün <i>E</i> . . .	480	370
Orange <i>C</i> . .	94	128	Blaugrün <i>F</i> . .	170	128
Röthlichgelb <i>D</i>	640	780	Blau <i>G</i> . . .	31	8
Gelb <i>D—E</i> . .	1000	1000	Violett <i>H</i> . . .	5,6	0,7

Ist nun die Empfindungsstärke für verschiedenfarbiges Licht keine verschiedene Function der Lichtstärke³⁾, so muss das Maximum der Helligkeit bei Vergrösserung oder Verringerung der Intensität stets am gleichen Orte bleiben. Nach der Annahme Chodin's dagegen, dass für Spectralfarben und Pigmente bei Abschwächung des Lichtes Roth, Gelb und Grün überwiegen, müsste dieses Maximum sich mehr nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums verschieben. Wenn dagegen die Farben der brechbareren Hälfte bei Herabsetzung der Intensität in geringerem Maasse geschwächt werden, so muss sich dies äussern in einer Verschiebung des Helligkeitsmaximums nach der violetten Seite hin. Dafür dass dies wirklich der Fall ist, finden sich in den Angaben Chodin's selbst die trefflichsten Belege.

Liess Chodin das zerstreute Tageslicht, das sein Spectrum erzeugte, durch zehn Rauchgläser gehen, so ergab sich eine solche Verdunkelung, dass keine Farbe mehr unterschieden werden konnte, aber ein Theil des Spectrums erzeugte noch einen Lichteindruck, nämlich die Strecke zwischen der Linie *D* einerseits und fast der Mitte des Raumes *F* und *G* andererseits. Dieser Abschnitt erschien grau, dunkler an den Rändern, heller in der Mitte, die hellste Stelle lag an dem Orte der Linie *E*, welche jedoch selbst nicht mehr erkannt wurde.

Nach Vierordt hat aber *E*, wenn man die hellste

1) Fraunhofer, Denkschrift d. bayr. Acad. p. 193. 1815.

2) Vierordt, Anwendung der Spectralanalyse. Tüb. 1871. p. 51.

3) Helmholtz, Phys. Optik. p. 317.

Stelle zwischen *D* und *E* gleich 1000 setzt, nur eine Helligkeit von 370. *D* dagegen 780. *C* und *F* sind gleich hell, nämlich 128, und dennoch wird von den Strahlen zwischen *C* und *D*, die alle heller sind als *F*, keine Erregung mehr verursacht, während andererseits noch die eine Hälfte zwischen *F* und *G* wahrgenommen wird.

Wird die Verdunkelung etwas gemildert, so rückt das Helligkeitsmaximum etwas gegen seine normale Lage hin; so fand Chodin nach Ausschaltung eines Glases die hellste Stelle zwischen der Mitte von *DE* und *E*.

Aus dem eben Citirten lässt sich wohl kaum mit Chodin der Schluss ziehen, dass sich die lichtschwachen Spectralfarben nach ihrer Helligkeit fast in dieselbe Reihe ordnen wie die lichtstarken, eher dass es entschieden nicht der Fall ist.

Das erwähnte Hin- und Herwandern der grössten Helligkeit erfolgt aber ganz unzweideutig im Sinne der Helmholtz'schen Anschauung; da aus dem sonstigen Verhalten des dispersiven Spectrums keine weiteren Argumente für oder dagegen beigebracht werden können, solange die betreffenden Untersuchungen nicht quantitativ gemacht werden, so muss vorderhand diese Anschauung als die richtige betrachtet werden.

Ich glaube wenigstens kaum, dass jemand aus der gleichfalls von v. Bezold und mir beobachteten Thatsache, dass Roth und Grün im prismatischen Spectrum bei Verdunkelung länger sichtbar sind, als Blau und Violett, folgern wird, das rothe Licht überwiege bei Abschwächung des Lichtes. Es ist hier doch vor allem zu bedenken, dass gleich breiten Streifen im Spectrum nicht gleiche Zunahmen der Schwingungszahlen entsprechen.¹⁾ Wir haben also hier infolge der Concentration des weniger brechbaren Theiles mit den natürlichen Verhältnissen durchaus nicht entsprechenden Intensitäten zu thun.

Ein sehr instructives Beispiel bietet eine Lösung von

1) Ueber die Bedingungen, die ein rationelles Spectrum zu erfüllen hat, vergl. v. Bezold, Pogg. Ann. 30. p. 224. 1833.

übermangansaurem Kali. In verdünntem Zustande hat dieselbe ein charakteristisches Absorptionsspectrum, die bekannten 5 Balken zwischen *D* und *F*. Bei wachsender Concentration füllen sich die Zwischenräume aus, und es entsteht ein dunkles Band von *D* bis etwas über *F*. (Fig. 14). Der Farbenton ist das Complement des absorbirten Grün, nämlich Purpur. Wird die die Lösung durchdringende Lichtmasse vermindert, so geht dieser Purpurton in Blauviolett über, was doch deutlich zeigt, dass das Roth mehr geschwächt wird wie das Blau.

Betrachtet man aber während der Lichtverminderung das Spectrum der Kalilösung, so ist Roth zwischen *C* und *D* noch ganz gut sichtbar, wenn das Spectrum von *F* bis *H* schon verschwunden ist; hiernach müsste sich also Purpur durch Verdunkelung nach Roth ändern.

Man muss hier erwägen, dass die Strecke von *F* bis *H* dreimal so lang ist wie die von *A* bis *D*, und dass die Summe der Strahlen von *F* bis *H* eine bedeutende Erregung in unserem Sehorgan hervorrufen kann, wenn die Erregung durch die einzelnen homogenen Strahlen auch nur eine minimale ist.

Die genannten, im prismatischen Spectrum waltenden Verhältnisse gestatten also nicht, ohne weiteres von den Aenderungen der homogenen Farben auf die der Pigmente zu schliessen; ein anderes Moment ist übrigens viel schwerwiegender, und wenn Chodin die Analogie der Aenderungen von Spectralfarben und Pigmentfarben als etwas Selbstverständliches betont, so zeigt dies, dass er den bestehenden Causalnexus vollständig missverstanden hat.

Ein gelbes Pigment, z. B. pikrinsaures Natron, lässt Strahlen von *A* bis zur Mitte von *b* und *F* (Fig. 17) fast ungeschwächt hindurch. Die Wellenlänge des mittleren specifischen Eindrucks sei $\lambda = 578$; wenn nun der entsprechende homogene Strahl durch Verdunkelung röthlich wird, so ist das Gleiche daraus doch nicht für das Pigment zu schliessen; dessen Aenderung ergibt sich aus der Summe der Aenderungen der homogenen Strahlen, aus denen es besteht, und diese Summe ist gar nicht leicht zu schätzen;

den sichersten Aufschluss hierüber wird immer ein Versuch geben. Die von mir angestellten Versuche ergaben nun in manchen Fällen andere Aenderungen für Spectralfarben wie für Pigmentfarben. Bevor ich zur Beschreibung derselben übergehe, möchte ich die Erklärung besprechen, die Helmholtz für die von ihm gemachte Beobachtung, dass homogene Strahlen des violetten Endes durch Verdunkelung eine geringere Einbusse ihrer Helligkeit erleiden als solche des rothen Endes, gegeben hat.

Helmholtz¹⁾ erklärt dies Verhalten aus der Hypothese Th. Young's von dreierlei Nervenfasern, rothempfindenden, grünempfindenden und violett empfindenden, dadurch, dass er annimmt: in den violett empfindenden Nerven wachse die Empfindungsstärke bei steigender Intensität anfangs schneller, später langsamer als in den grünempfindenden und in diesen ebenso im Vergleich mit den rothempfindenden.

So ungezwungen diese Annahme die längere Erhaltung der brechbareren Farben bei Herabsetzung der Intensität erklären würde, so wenig lässt sie sich mit den beobachteten Tonänderungen der Spectralfarben vereinen, obwohl dieselben für die Young-Helmholtz'sche Theorie in ihrer Allgemeinheit sehr sprechen.

Irgend ein homogener Strahl zwischen *B* und *C* soll der rothen Grundfarbe entsprechen; derselbe wird die Empfindung der grössten Sättigung hervorrufen, wenn er die rothempfindenden Nervenfasern am meisten, die grün- und violett empfindenden am wenigsten erregt; dies wird bei einer ganz bestimmten Grösse der seitlichen Elongation seiner Schwingungen eintreten. Hiermit ist durchaus nicht gesagt, dass dies die grösstmögliche Erregung der Rothfasern involvire. Ob nun dieses Maximum sehr nahe an der gesättigten Farbe gelegen oder sehr weit davon entfernt ist, jedenfalls wird durch eine Vergrösserung der Amplitude des gesättigten homogenen Strahles und damit verstärkter Empfindung die Erregung der Rothfasern sich bereits näher diesem Maximum befinden wie die erst beginnende Erregung der Grünfasern;

1) Helmholtz, Phys. Optik p. 320.

hieraus resultirt ein ungleiches Wachsen der beiden Empfindungen zu Gunsten des Grün; das ursprüngliche Roth müsste sich also nach Gelb hin verändern.

Das Experiment bestätigt dies auch: Homogenes Roth wird durch Vergrösserung seiner Intensität zuerst Orange und bei grossen Intensitäten Gelb. Dass ein solches Gelb durch Abschwächung der Intensität wieder Roth wird, bedarf wohl keiner Ausführung.

Nach den Curven, die Helmholtz über die Erregung der drei Grundempfindungen durch die Spectralfarben gibt, wird es einen Strahl kleinerer Wellenlänge wie den erwähnten rothen geben, der vermöge seiner physikalischen Individualität die Roth- und Grünfasern auch, bei einer mässigen Intensität in gleicher Stärke erregt und eine Gelbempfindung verursacht; diese Stelle im Spectrum ist auf der brechbareren Seite von *D*. Für ein solches Gelb ist nun gar kein Grund einer Tonänderung vorhanden. Wird die Intensität vergrössert, so wird die Erregung der Roth- und Grünfasern in gleichem Maasse stärker werden, und durch vermehrte Erregung der Violettfasern kann nicht der Ton geändert, sondern nur die Sättigung vermindert werden; wird die Intensität dagegen verringert, so ist auch nicht abzusehen, warum dadurch der Ton geändert werden sollte, er müsste dadurch eigentlich nur lichtschwächer werden.

Nun wird aber dies Spectralgelb durch Verdunkelung sehr entschieden röthlich, und sogar Grüngelb bis zur Mitte von *DE* und *D* erscheint als röthliches Grau. Nach der Annahme von Helmholtz sollten aber die Grünfasern bei einer geringeren Lichtstärke relativ stärker erregt werden als die Rothfasern, das homogene Gelb müsste danach entschieden grün werden.

Analog dem Spectralgelb ist das Cyanblau bei *F*. Wie das Gelb durch Verdunkelung röthlich wurde, so wird dieses Grünblau grün, und zwar erstreckt sich dies Grün eine gute Strecke hinter *F*, woselbst es ohne jeden Uebergang an Violett stösst; bei Erhöhung der Intensität wird das Grünblau weisslich Blau.

Wenn nun nach Helmholtz in den violettempfindenden

Nerven bei steigender Intensität die Empfindungsstärke anfangs schneller, später langsamer wächst als in den grünempfindenden, so müsste doch gerade das Umgekehrte eintreten: durch Vergrößerung der Intensität müsste das Cyanblau grün werden, durch Verminderung blau.

Hiernach lässt sich die Annahme Helmholtz's mit den Tonänderungen gewisser Spectralfarbengruppen, deren Beobachtung allerdings späteren Datums ist, nicht vereinbaren.

Ich glaube nun, dass sich sowohl die längere Erhaltung der brechbareren Farben wie die sämtlichen Tonänderungen der Pigmentfarben und der Spectralfarben unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringen lassen, durch die Annahme: „dass Strahlen kleinerer Wellenlänge, welchem Theile des Spectrums sie auch angehören, bei einer geringeren Amplitude unseren Sehorganismus zu erregen im Stande sind, als solche grösserer Wellenlänge.“

Fig. 11 gibt in schematischer Weise die graphische Darstellung dieser Annahme. Die ausgezogenen Curven sind die Erregungscurven wie sie Helmholtz für die drei Nervenfasern gibt. Für jeden Punkt der aufsteigenden Hälfte einer solchen Curve gibt es einen gleichwerthigen auf der abfallenden Seite.

Ein Strahl bei F soll in gleicher Stärke auf die Grün- und Violettfasern wirken, im Violett muss es dann irgendwo einen homogenen Strahl geben, der auf die Violettfasern mit der gleichen Stärke wirkt wie der Strahl bei F . In der Figur sind diese gleichen Empfindungsstärken entsprechenden Punkte auf der Curve durch eine gestrichelte gerade Linie NN verbunden.

Wird nun das Licht soviel abgeschwächt, dass die Curve für den homogenen violetten Strahl nach v' sinkt, so muss nach der gemachten Annahme die Curve für den Strahl grösserer Wellenlänge bei F bei der gleichen Abschwächung schon tiefer nach v'' gesunken sein. Dadurch nimmt die Curve für die Violettempfindung für geringe Intensitäten eine Form an, wie sie die gestrichelt gezeichnete Curve zeigt.

Der Strahl bei F erregte in gleicher Stärke wie die Violettfasern auch die Grünfasern, während er aber den

Violettfasern gegenüber ein Strahl grosser Wellenlänge ist, erscheint er den Grünfasern gegenüber als ein Strahl kleiner Wellenlänge, die Empfindungscurve für die Grünfasern wird also nicht im gleichen Maasse sinken wie für die Violettfasern.

Hiernach müsste sich im Spectrum bei Abschwächung des Lichtes das Grün nach der violetten Seite hin ausbreiten, bei Verstärkung dagegen das Violett gegen den Mittelpunkt des Spectrums vorrücken.

Dies entspricht vollkommen den Thatsachen: die Gegend bei *F* im Spectrum erscheint bei geringer Intensität grün, bei mittlerer grünlichblau (Cyanblau), bei grosser weissblau.

Ganz dieselben Verhältnisse finden sich im Gelb wieder; ein homogener gelber Strahl ist für die Rothfasern ein Strahl kleinerer Wellenlänge wie für die Grünfasern, die Empfindungscurve wird also für die Grünfasern schneller sinken wie für die Rothfasern. Homogenes Gelb muss hiernach bei Verminderung der Intensität röthlich werden; die Beobachtung bestätigt dies auch.

Dagegen wird ein Gelb, das optisch aus homogenem Roth und homogenem Grün gemischt ist, durch Verdunkelung grün; indem der grüne Strahl die kleinere Wellenlänge besitzt. Das Gleiche geschieht, und zwar in sehr deutlicher Weise bei gelben Pigmenten. Bei denselben muss die Gelbempfindung hauptsächlich erzeugt gedacht werden aus der Zusammenwirkung einer gewissen Anzahl homogener rother, rothgelber, grüner, gelbgrüner etc. Strahlen.

Wenn man das Spectrum des schon erwähnten pikrinsauren Natrons, eines der besten Repräsentanten gelber Pigmente, betrachtet, so ersieht man sofort, dass das eigentliche Spectralgelb vermöge seiner geringen Breite nur eine unbedeutende Rolle bei Pigmentgelben spielen kann. Ein Rothwerden dieses im Pigment enthaltenen homogenen Gelb bei einer gewissen Verdunkelung wird sogleich wieder für die Gesammtempfindung ausgeglichen, auch die Verkürzung, die das rothe Ende gleichzeitig erleidet.

Wenn Chodin angibt, Pigmentgelb erhalte durch Verdunkelung einen röthlichgelblichen Ton, so hat er eben seine

Untersuchungen unter Umständen angestellt, welche eine richtige Erkennung der Aenderung verhinderten.

Die von mir gemachte Annahme würde auch die Aenderung des spectralen Blau nach Violett erklären, ohne dass es nöthig wäre, Violett als Grundfarbe zu wählen.

Bei Maxwell, der Blau als dritte Grundfarbe annimmt, hat die Curve der Rothempfindung zwei Maxima, einmal zwischen *B* und *C* und dann zwischen *G* und *H*. Ein Violettwerden des Blau würde sich dann dadurch erklären, dass die Erregung der Rothfasern durch die blauen Strahlen kleiner Wellenlänge langsamer abnimmt, wie die der Blaufasern.

Der Umstand, dass das äusserste Violett bei *H* durch Verstärkung der Intensität sich etwas dem Purpur nähert, würde direct für eine doppelte Erhebung der rothen Empfindungcurve sprechen. Dieser Rosaton lässt sich sonst nicht erklären; das Violett müsste im Gegentheile blau werden, ebenso wie das Roth bei grosser Lichtstärke gelb wird, auch die mit steigender Intensität verbundene Verstärkung der blaugrünen Fluorescenz könnte blos in demselben Sinne wirken.

Aus dem Vorhergehenden wird klar geworden sein, dass eine Analogie der Aenderung des Tones von Spectralfarben und Pigmentfarben bei Verringerung ihrer Helligkeit nicht nöthig ist, dass sich in gewissen Fällen sogar sehr auffallende Unterschiede zeigen müssen.

Ich habe nun eine Reihe von Untersuchungen über die Tonänderungen von Pigmenten nach verschiedenen Methoden ausgeführt, welche alle zu den gleichen Resultaten führten. Ich werde diejenige Methode näher beschreiben, bei welcher sich mir die deutlichsten Aenderungen ergaben.

Als Objecte wurden theils durchsichtige farbige Lösungen, theils die Helmholtz'schen Seidenpapiere verwendet. Die ersteren kamen in die Cüvetten *abc* und *a'b'c'* (Fig. 6). Dieselben waren in der aus der Figur ersichtlichen Weise durch Schnüre miteinander verbunden, welche über zwei Rollen *R* und *R'* liefen. Durch Drehung an einer Rolle bei *R'* konnten beliebig dicke Schichten hergestellt werden, das ganze

System blieb bei jeder Schichtendicke parallel. LM ist eine niedere Metallschiene, längs deren die Cüvetten gleiten. Ueber das Cüvettenpaar wurde das Gehäuse $ABCD$ gestürzt. Fig. 7 gibt davon den Aufriss längs des Schnittes ef , Fig. 9 die perspectivische Ansicht in verkleinertem Maassstabe. Das Gehäuse war innen geschwärzt; in der einen Wand befand sich der Ausschnitt $EE'FF'$, (Fig. 9), in welchen die auf beiden Seiten mit schwarzem Sammt überzogene Schablone ss (Fig. 10) mit den beiden Oeffnungen o und o' eingeführt werden konnte.

War der Standpunkt des Auges (Fig. 6) O einmal fixirt, so ergab sich die Grösse des auf der Rückseite des Gehäuses nöthigen Ausschnittes GH von selbst. Das die Cüvetten durchdringende Licht rührte von dem unter 45° geneigten Carton bei K her, die Verdunkelung wurde hergestellt durch Aubert's Episkotister, der ebenfalls mit schwarzem Sammt überzogen war, und der bei E (Fig. 6) so weit vorgeschoben wurde, dass das durch die rechte Oeffnung o' der Schablone in das Auge gelangende Licht verdunkelt wurde. Die in den Tabellen in horizontaler Reihe stehenden Zahlen drücken direct die den Episkotister passirenden Lichtmengen aus.

Die Cüvetten waren 14 cm lang und 3,3 cm breit, sodass jede Verschiebung derselben um 1 mm ein Schichtenwachsthum von 0,48 cm zur Folge hat. Die Verschiebung wurde in folgender Weise bestimmt: Die Wand ab (Fig. 6 und Fig. 8) der einen dem Auge zunächst liegenden Cüvette war am oberen Rande mit einem durchsichtigen, in Millimeter getheilten Maassstabe versehen; dicht hinter der Cüvettenwand war durch die Decke des Gehäuses eine Nadel N getrieben (Fig. 7 und 9). Da das Gehäuse feststehend war, konnte die Verschiebung an der Scala abgelesen werden.

Ausserdem suchte ich die Beleuchtungswerthe der verschiedenfarbigen diaphanen Medien für verschiedene Schichtendicken zu ermitteln.

Als Mittel zur Bestimmung des Beleuchtungswerthes bediente ich mich der Burkhardt'schen internationalen Sehproben, und zwar der Tabellen I, II, III, IV.

Diese Tabellen sind bestimmt zur Messung der Seh-

schärfe und in der Weise angeordnet, dass verschiedengrosse schwarze Tüpfel auf weissem Grunde zu drei bis sieben in wechselnden Formen combinirt sind (hierbei ist stets der Durchmesser der kreisförmigen Tüpfel gleich dem gegen- seitigen Minimalabstände) und in bestimmten Entfernungen noch deutlich gezählt werden müssen.

In welcher Weise die Tüpfel wachsen, wird aus Tabelle IV ersichtlich sein.

Tabelle IV.

Minimalabstand der Tüpfel in mm	Maximalentfernung, in der ein normales Auge die Tüpfel zählt	Minimalabstand der Tüpfel in mm	Maximalentfernung, in der ein normales Auge die Tüpfel zählt
$\frac{3}{32}$	15 cm	$\frac{1}{5}$	32 cm
$\frac{1}{10}$	16 "	$\frac{9}{40}$	36 "
$\frac{9}{80}$	18 "	$\frac{1}{4}$	40 "
$\frac{1}{8}$	20 "	$\frac{9}{32}$	45 "
$\frac{9}{64}$	$22\frac{1}{2}$ "	$\frac{5}{16}$	50 "
$\frac{5}{32}$	25 "	$\frac{11}{32}$	55 "
$\frac{11}{64}$	$27\frac{1}{2}$ "	$\frac{3}{8}$	60 "
$\frac{3}{16}$	30 "	$\frac{7}{16}$	70 "

Für mein Auge, das eine etwas mehr als normale Seh- schärfe hat, ist nun die kleinste Sehprobe, deren Tüpfel einen Durchmesser von $\frac{3}{32}$ mm haben, bei günstigster Beleuchtung noch in einer Entfernung von 125 cm sichtbar, selbstver- ständlich nicht in der Weise, dass die Tüpfel gezählt werden können, sondern das betreffende Tüpfelconglomerat erscheint als eine graue Wolke; über 125 cm kann die Existenz dieser Sehprobe überhaupt nicht mehr erkannt werden; der gleiche Erfolg tritt ein bei Abschwächung des Lichtes. Es sind hier ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei dem eben noch sichtbaren grauen Ring auf der rotirenden Scheibe. Dort war der Index in der Maximalentfernung vom Mittelpunkt, um sich mit möglichst viel Weiss zu mischen, hier sind die Sehproben in der Maximalentfernung vom Auge, und die Tüpfel schwinden infolge der Verkleinerung des Winkels, unter dem sie gesehen werden.

Die in den folgenden Tabellen unter Beleuchtungswerth stehenden Zahlen bedeuten also die betreffenden Sehproben, welche durch die farbigen Lösungen in einer Entfernung von

125 cm vom Auge, bei einer Adaption von 10 Secunden noch erkannt werden konnten.¹⁾

Bei diesen Bestimmungen ist vor allem darauf zu achten, dass von den Glaswänden der Cüvetten keine Reflexe vom Gesichte und dem im Hintergrunde befindlichen Gegenständen ins Auge gelangen; des weiteren darf kein seitliches Licht in das Auge gelangen, was am besten durch Tragen einer eigens hierzu construirten Brille vermieden wird. Eine Hauptbedingung ist natürlich, dass die Lösung vollkommen klar ist, und dass das zu den Cüvetten verwendete Glas nicht verzeichnet; nach jeder Bestimmung muss das Auge wieder gehörig ausruhen.

Trotz aller angewandten Vorsichtsmaassregeln können die mitgetheilten Zahlen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen; namentlich sollen sie nicht als photometrische Bestimmungen gelten. Dennoch glaube ich, bieten sie so werthvolle Anhaltspunkte, dass ihre Mittheilung gerechtfertigt erscheint. In der ersten Tabelle z. B., die Veränderungen des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks betreffend, heisst es, dass diese Lösung bei einer Schichtendicke von 2,36 cm rein blau erscheint, und dass durch die Lösung die Sehprobe 36 noch erkannt werden kann. Veränderlich hierbei ist blos die Schichtendicke, diese hängt ab von der Concentration der Lösung; ob dieselbe nun stark oder gering concentrirt ist, stets wird durch die Lösung in dem Momente, wo sie das reinste gesättigste Blau zeigt, die Sehprobe 36 eben noch erkannt werden.

Zur Erleichterung des Verständnisses sind ausserdem die Absorptionsspectra der untersuchten Lösungen bei drei verschiedenen Schichtendicken mitgetheilt. (Fig. 12 bis Fig. 17).

Ich habe in den Tabellen darauf verzichtet, durch Epitheta, wie schwarz, dunkel, hell, die Grade der Helligkeit der betreffenden Farben anzudeuten, indem ich glaube, dass jeder Leser dieselben selbst entnehmen kann aus den mit-

1) Ich möchte hier vorschlagen, diese Sehproben bei der Untersuchung Farbenblinder zu verwenden; z. B. ein Rothblinder, der helles Roth mit dunklem Grün verwechselt, muss durch ein rothes Ueberfangglas eine geringere Anzahl Sehproben erkennen als ein Normalsehender.

getheilten Beleuchtungswerthen und bei Verdunkelung, aus den in horizontaler Linie stehenden Zahlen, welche Bruchtheile der Lichtmenge sind, die den grössten Beleuchtungswerth besitzt.¹⁾

Um diese Lichtmenge zu erhalten, war der ganze Versuch in einer gegen Süden gelegenen Räumlichkeit aufgestellt, das Seitenlicht fiel durch ein Fenster von 12 qm, ebenso das Oberlicht. Durch verschiebbare weisse Vorhänge konnte das Licht innerhalb breiter Grenzen verstärkt und vermindert werden. Die Beobachtung geschah blos an wolkenlosen Tagen. Der grösste Beleuchtungswerth ist annähernd bestimmt durch die Maximalentfernung, in der die kleinste Sehprobe (15) eben noch erkannt werden kann; diese Entfernung ist für mich 125 cm. Ist die Beleuchtung zu grell oder zu gering, so kann die Sehprobe in dieser Entfernung nicht mehr wahrgenommen werden.

Zu bemerken ist noch, dass, wenn die Farben mittelst der Schablone *sw* (Fig. 10) auf schwarzem und weissem Grunde gesehen wurden, die Farbenempfindung bei grosser Verdunkelung stets zuerst auf schwarzem Grunde eintrat, und dass mit und ohne Verdunkelung die Farbe auf schwarzem Grunde den Eindruck machte, als ob sie mehr Roth enthalte wie auf weissem; besonders auffallend ist dies bei Violett und Blau.

Schwefelsaures Kupferoxydammoniak. (Spectrum Fig. 12).

Schlehten- dicke in cm	Beleuchtungs- werth	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung				
			0,02	0,08	0,2	0,35	0,5
0,48	16	Grünliches Hellblau	Blau	Blau	Blau	Blau	Blau
0,96	20		Violett- blau	Violett- blau	Violett- blau		
1,44	22						
1,92	30	Reinblau				Violett- blau	Violett- blau
2,36	36		Violett- blau	Violett- blau			
2,88	45						
3,64	80	Blau- violett			Blau- violett	Blau- violett	
4,8	140		Violettblau	Violett- blau			Violett- blau
5,76	225						

1) Hierbei ist das Licht vernachlässigt, welches von dem schwarzen Sammt des Episkotisters reflectirt wurde.

Die Aenderungen durch Verdunkelung beruhen hauptsächlich auf dem Violettwerden des spectralen Blau; der Einfluss der eigentlichen violetten Strahlen ist nicht sehr hoch anzuschlagen, indem dieselben an und für sich eine so geringe Intensität besitzen, dass sie bei Verdunkelung keinen beträchtlichen Eindruck auf unser Sehorgan machen werden. Die Richtigkeit dieser Behauptung lässt sich leicht prüfen an einer Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure; dieselbe hat ein dem Kupferoxydammoniak sehr ähnliches Spectrum, nur ist das äussere Violett absorbirt, und deshalb der Ton durchweg etwas grünlicher; dennoch fallen die Aenderungen ganz in demselben Sinne aus wie oben, nur etwas weniger prägnant sind sie, gewissermassen graulicher.

Bleu de Lyon. (Anilinblau).

Schichtendicke in cm	Belichtungs-werth	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung				
			0,02	0,08	0,2	0,35	0,5
0,48	20	Grünlichblau	Blau	Blau	Blau	Blau	
0,96	30						
1,44	45	Reinblau	Violett-blau	Violett-blau			Blau
1,92	55						
2,88	80				Violett-blau	Violett-blau	
4,8	160	Violettblau	Blau-violett	Blau-violett			Violett-blau

Obwohl dieses Blau einen Streifen rothen Lichtes durchlässt (vgl. Spectrum Fig. 13), zeigt es doch dieselben Veränderungen wie das Kupferoxydammoniak. Bei der Betrachtung des Absorptionsspectrums könnte man eher vermuthen, dass dieses Blau durch Verdunkelung grünlich werde, infolge der stärkeren Schwächung des Roth; daraus, dass es in Wirklichkeit mehr violett wird, lässt sich jedoch noch gar nichts gegen diese stärkere Schwächung des Roth argumentiren, sondern man kann nur den Schluss ziehen, dass die Summe der Momente, welche eine Aenderung nach Violettbedingen, eine so grosse ist, dass die Momente von entgegengesetzter Tendenz qualitativ gar nicht bemerkt werden.

Uebermangansaures Kali. (Spectrum Fig. 14).

Schichtendicke in cm	Beleuchtungs- werth	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung						
			0,02	0,08	0,2	0,35	0,5		
0,28	16	Purpur	Purpur- violett	Purpur- violett	Purpur- violett	Violett- purpur	Violett- purpur		
0,48	18					Violett- purpur	Violett	Violett	Purpur- violett
0,96	20								
1,44	30								
1,92	36								
2,88	70								
3,64	160	Purpurviolett	Blau- violett	Blau- violett	Blau- violett	Violett	Violett		
4,8	400								
5,76	800								

Uebermangansaures Kali ist für ungleich grössere Mengen rothen Lichtes durchsichtig als das Bleu de Lyon. Eine stärkere Schwächung des Roth muss sich daher sehr bestimmt bemerkbar machen durch eine Aenderung des Purpurtones nach Violett; es macht sich dies schon geltend bei Schichtenwachsthum ohne Verdunkelung. Das Roth wird hierbei in seiner Ausdehnung nur wenig geschmälert, aber die Intensität der durchgelassenen Strahlen verringert sich in hohem Grade. Dass die Ursache hierfür nicht in einer physikalischen Eigenthümlichkeit des übermangansäuren Kali zu suchen, sondern allgemein physiologischer Natur ist, geht wohl daraus hervor, dass das Violett bei einer Schichtendicke von 5,74 cm durch eine Steigerung des die Cüvetten durchdringenden Lichtes wieder in Purpur verwandelt wird.

Anilinviolett. (Spectrum Fig. 15).

Schichten- dicke in cm	Beleuchtungs- werth	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung				
			0,02	0,08	0,2	0,35	0,5
0,24	16	Lila					
0,48	18	Blauviolett					
1,44	27 $\frac{1}{2}$						
2,40	32	Violett					
3,36	40						
4,32	45						
5,28	50						
6,24							

Der Farbenton muss in dünnsten Schichten als Blau bezeichnet werden, indem die erste Andeutung der Absorption im Gelb erfolgt; durch das rasche Wachsen derselben nach dem brechbaren Ende des Spectrums ändert sich der Ton nach Violett. Wie aus den Burkhardt'schen Zahlen ersichtlich ist, ist diese Lösung viel weniger concentrirt wie die des übermangansauren Kalis, in Folge dessen gehen die rothen Strahlen auch in dicken Schichten beinahe ungeschwächt hindurch; wird die Lösung dagegen concentrirter gehalten, so geht das Violett durch Schichtenwachsthum wieder in Blauviolett über, dasselbe geschieht durch Verdunkelung.

Aus den bisher mitgetheilten Veränderungen ergibt sich, dass Farben, welche für das violette Ende des Spectrums allein oder für beide Enden zugleich durchlässig sind, durch Verdunkelung in gemeinsamer Weise nach Blauviolett gravitiren.

Es ist interessant, wie sich ein Blauviolett selbst bei Lichtabschwächung verhält. Aus dem Bleu de Lyon und dem Anilinviolett lässt sich leicht ein Blauviolett mischen, dasselbe zeigt dann bei einer bestimmten Verdunkelungsstufe durchaus keine Aenderung des Tones; in diesem Falle wird die Summe der Veränderungen, welche den mittleren specifischen Eindruck der durchgelassenen brechbaren Strahlen von Blau nach Violett hindrängen würden, eine physiologisch äquivalente Verringerung der durchgelassenen rothen Strahlen entgegengesetzt.

Bei dem Bleu de Lyon ist der durchgelassene Streifen im Roth so schmal, dass die stärkere Schwächung dieses Roth die Aenderungen am entgegengesetzten Ende nicht ausgleichen kann, bei dem Anilinviolett und übermangansaurem Kali so breit, dass sie dadurch sogar überboten werden.

Die hier beschriebenen Tonänderungen des Blau, Violett und Purpur sind sehr prägnant und werden leicht vom ungebühtesten Auge erkannt. Für grüne Farben gestalten sich die Verhältnisse anders, bei denselben können entweder gar keine Veränderungen constatirt werden oder nur geringfügige.

Der Grund hierfür ist unschwer einzusehen. Erstens werden die Veränderungen der Farbstoffe dann am drastischsten sein, wenn die Farbstoffe aus Strahlen sehr differenter Wellenlänge bestehen, dies ist für Purpur und Violett mehr der Fall wie für Grün; dann müssen auch noch die Aenderungen in Betracht gezogen werden, welche die homogenen Strahlen selbst erleiden.

Zum Beispiel salpetersaures Nickel liefert Strahlen von *D* bis nach *F* (Fig. 16). Nun wird aber homogenes Gelbgrün durch Verdunkelung grün, homogenes Grün bleibt unverändert, Blaugrün wird bis über *F* hinaus ebenfalls Grün; es sind also gar keine Ursachen zu einer Tonänderung des Farbstoffes vorhanden.

Es beschränkt sich dies nicht bloß auf das salpetersaure Nickel, sondern man kann allgemein sagen: jeder grüne Farbstoff, der annähernd der Grundfarbe entspricht, erleidet durch Verdunkelung keine Aenderung seines Tones. Dagegen nähern sich grünblaue Farbstoffe dem Blau, gelbgrüne dem Grundgrün. Ein grünliches Blau, das *F* entsprechen würde, wird blau. Ein solcher Farbstoff besteht eben aus Strahlen von *E* bis *G*; wenn auch die homogenen blaugrünen Strahlen alle mehr grün werden, so wird dies sofort aufgehoben durch das Violettwerden der durchgelassenen blauen Strahlen; da dieselben aber als Strahlen kleinerer Wellenlänge durch Verdunkelung weniger geschwächt werden, wie die grünen Strahlen, so resultirt eine Verschiebung des ursprünglich grünlichblauen Tones nach reinem Blau, während der betreffende homogene Strahl grün wird. Eine noch auffallendere Verschiedenheit der Tonänderung von Pigmentfarben und Spectralfarben durch Verdunkelung zeigt das Gelb. Da gelbe Lösungen so hell sind, dass eine Bestimmung des Beleuchtungswerthes mittelst der Burkhart'schen Tabellen nicht leicht ausführbar gewesen wäre, so gelten die folgenden Schichtendicken für eine concentrirte Lösung von pikrinsaurem Natron.

Pikrinsaures Natron. (Spectrum Fig. 17).

Schichtendicke in cm	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung.				
		0,02	0,08	0,2	0,35	0,5
0,48	Grünlichgelb	Grüngelb	Grüngelb	Grüngelb	Grüngelb	Grüngelb
1,44						
2,40						
3,36						
3,84	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb
4,32						
4,80	Röthlichgelb	Rothgelb	Rothgelb	Rothgelb	Rothgelb	Rothgelb
5,28						
5,76						
6,24						

Das reinste gesättigte Gelb ist für mich bei einer Schichtendicke von 4,32 cm; dies Gelb wird durch Lichtabschwächung grünlich, doch ist diese Aenderung deutlicher bei mittlerer Verdunkelung als bei sehr grosser. Röthliches Gelb wird bei mittlerer Verdunkelung gelb, bei starker roth. Es erklärt sich dies daraus, dass das Spectrum schon bei geringer Lichtabschwächung an seinem rothen Ende verkürzt wird, die röthlichen Töne in Gelb aber erst später auftreten, dann daraus, dass die orangenen und orangegelben homogenen Strahlen mehr roth werden als die gelbgrünen grün (es ergibt sich dies auch aus den Curven Fig. 11). Bei sehr grosser Verdunkelung ist dann das + von Roth so bedeutend, dass es durch die längere Erhaltung der kleinwelligen grünen Strahlen nicht mehr ausgeglichen werden kann.

Aus denselben Gründen werden Orangefarbstoffe durch Verdunkelung roth; diese Aenderung wird um so geringfügiger sein, je mehr sich der Farbstoff (im Zustande der Sättigung) in seinem Tone der Grundfarbe nähert.

Diese an durchsichtigen farbigen Medien beobachteten Tonänderungen bei Verdunkelung gelten auch für die Pigmente im engeren Sinne; sie sind bei diesen wegen des unvermeidlichen diffusen Lichtes und der damit verbundenen Verringerung der Sättigung etwas weniger deutlich, jedoch unmöglich zu übersehen. Ich überzeugte mich davon an den Helmholtz'schen Seidenpapieren. Der Versuch wurde einfach so ausgeführt, dass die beiden Cüvetten entfernt wurden,

und an Stelle des weissen Cartons bei *K* (Fig. 6) die Bogen farbigen Papiere kamen. Da die Aenderungen derselben sich in allen Fällen mit denen der gleichtonigen farbigen Medien decken, so ist deren Mittheilung überflüssig; hervorheben möchte ich nur, dass auch Pigmentgelb¹⁾ durch Verdunkelung für mich in der entschiedensten Weise grünlich wird, was den Angaben Chodin's widerspricht, der eine Aenderung des Gelb nach Roth beobachtet hat.

Ich habe schon erwähnt, dass die Methode mit den Rauchgläsern, wie sie von Chodin angewandt wurde, nicht einwurfsfrei ist. Vor allem dürfen die Gläser nicht rein grau sein. Ein Rauchglas kann uns nämlich blos dann reingrau erscheinen, wenn es die Störung des Gleichgewichtes, welche die Empfindung aus physiologischen Gründen durch die stärkere Schwächung der weniger brechbaren Seite des Spectrums erfährt, wieder gut macht auf physikalischem Wege durch eine entsprechende Absorption der stärker brechbaren Seite. Physikalisch betrachtet ist also ein reingraues Rauchglas gelblichgrau, und die Anwendung eines solchen Glases zu vorliegenden Untersuchungen streng genommen nicht statthaft; es müsste eigentlich ein Grau mit bläulichem Anflug sein.

Uebrigens hat schon Vierordt²⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass Rauchgläser die Spectralfarben nicht in gleichem Verhältniss abschwächen. Alle mir bekannten Rauchgläser lassen, in grösserer Anzahl combinirt, hauptsächlich rothes Licht durch, wenn auch die einzelnen Gläser ein neutrales Grau zeigen.

Chodin hat bei seinen Untersuchungen noch eine andere Methode angewandt, nämlich Verdunkelung des Beobachtungsraumes, und kam zu denselben Resultaten wie bei

1) Rood (moderne Farbenlehre, p. 192—194) mischte Pigmente auf dem Farbenkreisel mit Schwarz und erhielt für Gelb ebenfalls eine Aenderung nach Grün; auch er betont die Analogie der Aenderung von Spectral- und Pigmentfarben. Rood citirt hierbei die Beobachtungen von v. Bezold jedoch ganz unrichtig, indem bei v. Bezold homogenes Gelb durchaus nicht grün, sondern röthlich wird.

2) Anwendung des Spectralapparates. p. 11 u. 12. Tübingen 1873.

der Verdunkelung durch Rauchgläser; nämlich, dass bei Verminderung der Beleuchtung Orange, Gelb und Roth früher als Farben erkannt werden als Blau, und dass Gelb seinen Ton gegen Roth hin verändert, was scheinbar meiner Annahme widerspricht.

Ich habe die Versuche wiederholt und komme zu ähnlichen Resultaten. Die Versuche wurden angestellt im Dunkelzimmer, das eintretende Licht konnte durch ein verstellbares Diaphragma beliebig verringert werden.

Ferner waren in einem Rahmen Fäden senkrecht zueinander gespannt, in den Kreuzungspunkten wurden 2 cm grossen Quadrate der Helmholtz'schen Papiere angebracht; die gegenseitige Entfernung war ebenfalls 2 cm. Diese Anordnung ermöglichte es, das Verhalten einer und derselben Farbe auf weissem, grauem, schwarzem und farbigem Hintergrunde zu beobachten.

Was nun die verschiedene Erkennbarkeit der Pigmentfarben bei Verdunkelung betrifft, so wird diese sehr wesentlich von der Helligkeit und der Sättigung der verwendeten Pigmente abhängen.

So sehe ich Orange 4 noch farbig, wenn dies bei Ultramarin 1 nicht mehr der Fall ist, bei Ultramarin outremer 3, einem etwas helleren Blau, ist es gerade umgekehrt.

Reines Roth sehe ich stets schon schwarz, wenn Ultramarin mir noch farbig erscheint, natürlich nicht als Ultramarin, sondern als grauliches Grünblau. Das Roth, das Chodin früher farbig gesehen hat, wie Blau, nennt er Feuerroth und sagt davon, dass es lichtstark und gesättigt war. Es scheint dies ein sehr merkwürdiges Pigment zu sein, auch nach den Veränderungen zu schliessen, die es bei Verdunkelung durch Rauchgläser erleidet.

Es ist nach Chodin (p. 9, Tab. I_b) durch zehn Rauchgläser gesehen schwarz, durch acht schwarz mit röthlichem Schimmer, durch sechs dunkelroth, durch fünf roth, durch vier hellroth (!), durch drei feuerroth.

Auch Aubert sieht Roth früher als Blau, allein ich glaube, dass derartige Versuche über die frühere farbigere Erkennbarkeit der Pigmente nicht entscheidend sein können

für die Frage, ob Roth oder Blau durch Verdunkelung stärker geschwächt wird. Ich will hier auf einen Punkt aufmerksam machen, der zu grossen Täuschungen Anlass geben kann, nämlich auf die Abänderung der Helligkeitsdifferenzen der Pigmente untereinander bei Lichtabschwächung. Aubert¹⁾ stellt hierüber den Satz auf, dass Pigmente bei sehr verminderter Beleuchtung farblos erscheinen, aber sich durch grössere und geringere Helligkeit von ihrem Grunde unterscheiden. Er gibt auf schwarzem Grunde folgende Reihe an:

Roth am dunkelsten, dann folgen Orange und Dunkelgrün, Blau und Grau, Grün und Hellblau, Rosa und Gelb, zuletzt Weiss.

Ich habe mir nun die Uebergänge von Weiss durch Grau nach Schwarz in zehn Abstufungen auf Cartons hergestellt; indem ich dann dieselben als Unterlagen für die Pigmente in dem Rahmen benutzte, konnte leicht derjenige Carton ausfindig gemacht werden, der bei der Verdunkelung die gleiche Helligkeit wie Blau zeigte, und der sich auch in Bezug auf Farbe in gar keiner Weise von dem Blau unterschied, sodass das Vorhandensein des blauen Quadrates gar nicht bemerkt werden konnte.

Der Carton zeigte bei vollem Tageslicht ein weissliches Grau von ungleich grösserer Helligkeit als das verwendete Ultramarinblau.

Der Ausgleich des Helligkeitsunterschiedes zwischen dem Blau und dem weisslichen Grau erfolgt natürlich nicht in der Weise, dass das Blau so hell wird wie das Grau, sondern das Grau wird so dunkel wie das Blau. Eine einfache Betrachtung des Spectrums bei dieser Lichtstärke macht die Sache vollkommen verständlich. Das Spectrum ist an seinem rothen und violetten Ende verkürzt. Das Grau hat nun die Einbusse der beiden Enden zu ertragen, das Blau blos die des violetten Endes, da das Pigment das Roth von Anfang an absorbirt. Das Blau wird also langsamer dunkler werden, und zugleich wird durch den Verlust der violetten Strahlen sein Farbenton nach Grün hin verschoben werden.²⁾ Hier-

1) Aubert, Grundzüge der phys. Optik. p. 532.

2) Es steht dies gar nicht in Widerspruch mit den p. 148 von mir

durch wird nicht blos die Helligkeitsempfindung eine gleiche, sondern auch die Farbenempfindung, und zwar in der Weise, dass das Grau grünlichblau¹⁾ wird, nicht das Blau grau.

Wir sind aber mehr geneigt, wenn das Blau vom Grunde nicht mehr unterschieden werden kann, zu sagen, das Blau sei dem Grunde gleich geworden, und da derselbe bei grösserer Lichtstärke in uns eine farblose Empfindung erregt hat, so nennen wir das Blau bei so geringer Intensität dann farblos. Roth dagegen kann, da es blos aus Strahlen von *A* bis *D* besteht, nur schwarz oder farbig in seinem ursprünglichen Tone sein. Es kann nun der Fall eintreten, dass zwei Farben bei einem gewissen Grade der Lichtabschwächung in unserem Auge noch eine Empfindung der Farbe hervorrufen, wir aber die Blauempfindung nicht mehr als Farbenempfindung gelten lassen wollen, weil Weiss oder Weissgrau bei derselben Verdunkelung die gleiche Empfindung in uns erregt.

Was die Tonänderungen der Pigmentfarben bei Verdunkelung betrifft, so möchte ich darauf aufmerksam machen, dass man nach längerem Aufenthalte im Dunkelmzimmer andere Aenderungen erhält, als wenn man, eben vom stärkeren Lichte kommend, in das Dunkelmzimmer getreten ist. Es beruht dies darauf, dass wir Farben wesentlich anders empfinden, wenn wir vorher auf schwarzen Grund, als wenn wir auf weissen geblickt haben. (Hierbei sind nicht die Aenderungen gemeint, die dadurch hervorgerufen werden, dass dem ausgeruhten Auge alles heller erscheint.) Der Unterschied ist ständig der, dass mit dem gebrauchten Auge

angegebenen Veränderungen des Kupferoxydammoniaks, indem dort viel geringere Grade der Verdunkelung in Anwendung kamen. Auch blaue Medien erscheinen bei sehr grosser Verdunkelung und langer Adaption grünlichblau.

1) Bei einer Intensität des Lichtes, bei der das Spectrum an seinen Enden verkürzt ist, kann ein weisses Papier nicht einfach grau erscheinen, sondern die Einbusse der rothen und violetten Strahlen muss sich, da dieselben einander nicht complementär sind, in der Weise bemerkbar machen, dass ein Körper, der auch alle Strahlen gleichmässig reflectirt, bei dieser Intensität farbig erscheint. Die Resultante der noch wirksamen Strahlen ist ein lichtschwaches Grünlichblau. (Mondbeleuchtung).

mehr Roth gesehen wird als mit dem geschonten. Die Ursache hierfür scheint mir in dem farbigen Abklingen des Nachbildes eines weissen Objectes zu liegen, wobei, wie schon Helmholtz¹⁾ erwähnt, namentlich die rosenrothe Phase hervortritt.

Nach 5—10 Secunden langer einäugiger Fixation einer weissen Fläche ergeben sich für mich zwischen geschontem und gebrauchtem Auge folgende Unterschiede:

Bezeichnung des Pigmentes	Geschontes Auge	Gebrauchtes Auge
Cochenilleroth 1	stumpf, schmutzig	feurig, gesättigt
Carmin 3	fahl	feurig
Orange 4	blass (mehr gelblich)	mehr röthlich
Gelb 4	grünlichgelb	röthlichgelb
Grün 2	grün	gelblichgrün
Grün 1	gesättigtgrün	etwas verblasst
Ultramarin outremer 3	grünlich	wärmer
Ultramarin 1	wie Ultramarin 3	viel mehr violett
Neuviolett 7	viel mehr blau	mehr purpurn

Es ist zu bemerken, dass, je stärker die Beleuchtung des weissen Papierses ist, desto kleiner die Zeit der Fixation sein muss; bei directer Sonnenbeleuchtung genügt beinahe eine momentane Betrachtung. Wird die Betrachtung zu lange fortgesetzt, so tritt ein Zustand der Ermüdung ein, in dem die Farben wieder in anderer Weise verändert erscheinen. Ferner darf die Schonung des Auges nicht durch einfaches Schliessen des Lides bewerkstelligt werden, indem sich sonst das grüne Nachbild des durch das Lid gegangenen rothen Lichtes einmischt, das Auge muss ohne jeden Druck vollkommen lichtdicht verschlossen werden. Namentlich ist darauf zu achten, dass die Verbindungslinie der beiden Augen senkrecht zur Richtung der die Papiere erhellenden Lichtstrahlen ist, es ist dies nöthig wegen der Erscheinungen, die bei Fechner's seitlichem Fensterversuch auftreten.

1) Helmholtz, Phys. Optik. p. 367—375.

Die beschriebenen Unterschiede zwischen dem geschonten und gebrauchten Auge sind, wie dies bei allen Nachbildern der Fall ist, in der Frühe am besten wahrnehmbar; sie sind durchaus nicht individueller Natur, sondern wurden mir von jedermann bestätigt. Hr. Prof. v. Bezold, dem ich die Versuche zeigte, war erstaunt über die Deutlichkeit der Veränderungen.

Die Unterschiede sind grösser bei den dunklen Farben Violett, Blau und Roth als bei dem hellen Gelb; wird das Gelb verdunkelt, so treten sie auch bei diesem in sehr frappanter Weise auf. Es scheint mir dies eine Bestätigung dafür zu sein, dass wir es hier mit einer bestimmten Phase eines positiven Nachbildes zu thun haben, denn das Nachbild wird um so intensiver sein, je geringer das reagirende Licht ist.

Welch geringen Werth die Beobachtung der Tonänderungen von Farben bei Verdunkelung ohne Kenntniss dieser Erscheinungen hat, wird aus folgendem Versuch hervorgehen.

Nach einem viertelstündigen Aufenthalt im Dunkelzimmer sah ich mit dem einen Auge durch eine Oeffnung 20 Secunden nach einem diffus beleuchteten weissen Carton, das andere Auge blieb sorgfältig verschlossen. Hierauf blickte ich mit dem dem Licht ausgesetzt gewesenen Auge auf einen grösseren Bogen des Gelb 4, dasselbe erschien mir bei vollständig geöffnetem Diaphragma rein gelb, ging aber dann bei allmählicher Abschwächung des Lichtes durch Orange in ein derbes Rothbraun über. Bei dem gleichen Grade der Lichtabschwächung erschien dasselbe Gelb dem bisher geschont gewesenen Auge blassgrün, welcher Ton bei Verstärkung des Lichtes durch Gelbgrün in Gelb überging.

Es ergibt sich hieraus eine Vorsichtsmaassregel, die bei Untersuchungen über die Veränderungen des Farbentones durch Verdunkelung nicht ausser acht gelassen werden darf, es ist nämlich ein ganz bestimmter Modus des Ausruhens nöthig; derselbe besteht entweder in der Schliessung der Augen oder besser in der ungezwungenen Betrachtung einer grösseren schwarzen Sammtfläche.

In der Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel sowie

in der Anwendung von Rauchgläsern behufs Lichtabschwächung ist wohl die Ursache der Verschiedenheit der Beobachtungen von Chodin und mir zu suchen. Ausserdem hat Chodin übersehen, dass im dispersiven Spectrum die Brechungsexponenten nicht proportional den Wellenlängen wachsen; dies hatte eine verschiedene Interpretation gleicher Beobachtungen zur Folge.

Die von mir erhaltenen Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

„Die Analogie der Aenderungen von Spectralfarben und Pigmentfarben ist keine vollständige. Aus der Aenderung einer homogenen Farbe kann gar kein Schluss auf die Aenderung des entsprechenden Pigmentes gemacht werden, sondern dessen Aenderung ist die Resultante aus den Aenderungen der das Pigment componirenden homogenen Farben.

Das gesammte Verhalten der homogenen Farben bei Lichtabschwächung erklärt sich aus der Young-Helmholtz'schen Theorie durch die Annahme:

Einer Verringerung der Intensität verschiedenfarbigen Lichtes entspricht eine verschieden grosse Verminderung der Empfindungsstärke in der Weise, dass dieselbe für Strahlen kleinerer Wellenlänge, gleichviel welchem Theile des Spectrums sie angehören, langsamer abnimmt als für Strahlen grösserer Wellenlänge.“

Ich glaube, dass es als eine neue Gewähr für die Richtigkeit der Young-Helmholtz'schen Theorie dreier Grundempfindungen betrachtet werden muss, dass sie für eine solche Summe der verschiedenartigsten Erscheinungen durch eine Verallgemeinerung eine Erklärung gibt.

VII. *Ueber den Einfluss der Deformation auf die electrische Leitungsfähigkeit; von August Witkowski.*

Ich lasse eine kurze Beschreibung der Versuche folgen, welche ich im vergangenen Winter auf Anregung Sir William Thomson's und in dessen Laboratorium über den obigen Gegenstand angestellt habe. Wird ein Leiter der Electricität einer beliebigen Deformation unterworfen, so wird hierdurch seine electrische Leitungsfähigkeit geändert. War derselbe ursprünglich isotrop, so erlangt er im allgemeinen äolotrope Eigenschaften, ausgenommen in dem Falle, wenn die Deformation in einer homogenen Compression oder Dilatation besteht.

Es lässt sich leicht zeigen, (ähnlich wie es in der Theorie der isotropen festen elastischen Körper geschieht) dass obige Aenderung, für den Fall eines homogenen und isotropen Leiters, von zwei Constanten abhängig gemacht werden kann.

Vorausgesetzt dass die Constanten von einander unabhängig sind, ist ihre Wahl vollkommen beliebig. Wir wollen dieselben (nach Analogie der Constanten für Volumen und Formelasticität) auf folgende Weise definiren:

1. Wird ein homogener und isotroper Leiter ohne Aenderung der Gestalt auf solche Weise comprimirt, dass sich dessen Volumen im Verhältniss:

$$\frac{1}{1 - \theta},$$

verkleinert, so wächst dessen Leitungsfähigkeit im Verhältniss:

$$\frac{1}{1 + \varrho \theta}.$$

Der Leiter bleibt dabei isotrop.

Wir bezeichnen ϱ als den Volumencoëfficienten der Leitungsfähigkeit.

2. Unterwirft man obigen Leiter einer reinen Formänderung, und zwar so, dass derselbe in einer Richtung eine Elongation $\frac{1}{2}\alpha$, in einer dazu senkrechten die gleiche Contraction erfährt, während in der dritten, zu den beiden er-

sten senkrechten Richtung keine Längenänderung eintritt. dann verkleinert sich die Leitungsfähigkeit in der ersten der genannten Richtungen im Verhältniss:

$$\frac{1}{1 - \sigma \alpha},$$

wächst in der zweiten im Verhältniss:

$$\frac{1}{1 + \sigma \alpha}$$

und bleibt in der dritten ungeändert. σ bezeichnet den Formcoefficienten der Leitungsfähigkeit.

Es wird hierbei vorausgesetzt, dass die Aenderung der Leitungsfähigkeit der betreffenden Deformation proportional gesetzt werden darf. Ich habe gefunden, dass dies für kleine Deformationen in der That der Fall ist, während für grössere das Gesetz weit verwickelter wird, ja sogar, wie Tomlinson neulich zeigte, die Richtung der Aenderung sich umkehren kann.

Mit Zuziehung der eben angeführten Constanten kann man nun, wie ich an einer anderen Stelle zeigte¹⁾, den Stromlauf in einem auf beliebige Weise deformirten Leiter angeben.

Ich beschränke mich auf die Betrachtung eines für das Experiment besonders wichtigen Falles, nämlich der Aenderung des Widerstandes eines der Länge nach gespannten Drahtes.

Bezeichnet man durch λ die Längendilatation desselben und durch $\mu\lambda$ die Quercontraction, so kann man die betreffende Deformation des Drahtes als zusammengesetzt betrachten aus drei anderen: und zwar aus einer gleichförmigen räumlichen Dilatation, es sei diese gleich Θ (nach obiger Bezeichnungsweise), und aus zwei der Grösse nach gleichen, einfachen Formänderungen. Jede derselben gibt nach der Längenrichtung des Drahtes eine Dilatation $\frac{1}{3}\alpha$ und eine gleiche Quercontraction; die letzteren nach zwei zu einander senkrechten Richtungen im Querschnitt.

Es ist nun:

$$\lambda = \frac{\Theta}{3} + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2}, \quad \mu\lambda = \frac{\alpha}{2} - \frac{\Theta}{3},$$

1) Witkowski, Ber. d. Krak. Ac. d. Wiss. 9. 1881.

daher: $\Theta = 3\lambda \{1 - \frac{2}{3}(1 + \mu)\}$, $\alpha = \frac{2}{3}\lambda(1 + \mu)$.

Unter obiger Voraussetzung der Proportionalität gilt für die Aenderungen der Leitungsfähigkeit das Princip der Superposition, ebenso wie für elastische Deformationen. Bezeichnet man daher durch k_0 die Leitungsfähigkeit des betreffenden Materials im zwangsfreien Zustande, dann hat man nach der Längenrichtung eine Aenderung derselben:

$$= -k_0 \varrho \Theta,$$

herrührend von der ersten der erwähnten Deformationscomponenten und: $-2k_0 \sigma \alpha$,

von den beiden anderen. Es ist daher die longitudinale Leitungsfähigkeit des gespannten Drahtes:

$$k = k_0(1 - \varrho \Theta - 2\sigma \alpha),$$

oder:

$$k = k_0 \{1 - \lambda [\varrho(1 - 2\mu) + \frac{2}{3}\sigma(1 + \mu)]\}.$$

Es seien:

$$L, \Omega \text{ und } R_0$$

die ursprünglichen Werthe der Länge, des Querschnittes und des Widerstandes. Ich setze voraus, dass man schreiben darf:

$$R_0 = \frac{L}{k_0 \Omega},$$

dann ist nach erfolgter Dilatation:

$$R = \frac{L(1 + \lambda)}{k_0 \Omega(1 - 2\mu\lambda) \{1 - \lambda [\varrho(1 - 2\mu) + \frac{2}{3}\sigma(1 + \mu)]\}},$$

da Länge und Querschnitt die Werthe:

$$L(1 + \lambda) \text{ und } \Omega(1 - 2\mu\lambda)$$

erhalten.

Entwickelt man obigen Ausdruck nach Potenzen von λ und bleibt bei der ersten stehen, so ergibt sich die folgende Formel für Widerstandsberechnungen:

$$R = R_0(1 + s\lambda), \quad s = 1 + 2\mu + \varrho(1 - 2\mu) + \frac{2}{3}\sigma(1 + \mu).$$

Ich habe den Coëfficienten s für einen Messingdraht bestimmt, der eine Dichte = 8,491 gr/c³ und einen Elasticitätsmodulus = 99,838 × 10¹⁰ (c.g.s) besass. Der Querschnitt des Drahtes betrug 0,001 831 c², die Länge nahezu 6 m.

Es ergab sich: $s = 2,13$.

Von der Belastung 0 angefangen bis zu einer von nahezu 3,6 kg (etwa ein Drittel derjenigen, bei welcher der Draht riss), fand ich für s beinahe ganz constante Werthe.

In einer besonderen Versuchsreihe bestimmte ich noch das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation für den angewendeten Draht und fand:

$$\mu = 0,3953.$$

Ein Verfahren, ähnlich demjenigen, wie man es zur Messung der Elasticitätsconstanten anwendet, führt nun zur Bestimmung der Grössen ρ und σ .

Sir W. Thomson hat einen überaus sinnreichen Apparat zur Bestimmung der Grösse σ angegeben¹⁾ und beauftragte mich mit der Ausführung der Messungen mit demselben.²⁾

Ein electrischer Strom wird der Länge nach durch eine metallene Röhre von kreisförmigem Querschnitt geleitet, in deren Inneren und mitten auf der Axe ein kleiner Magnet frei um die Verticale drehbar aufgehängt ist. Die magnetische Axe desselben wird senkrecht zur Axe der Röhre eingestellt. Der Strom in der Röhrenwandung übt keine Kraft auf den Magnet aus. Wird aber der Röhre eine Torsion ertheilt, so bemerkt man eine Ablenkung des Magnets. Die electromagnetische Kraft des Stromes wird auf die Weise gemessen, dass man denselben Strom durch einen kreisförmigen, ausserhalb der Röhre gelegenen Leiter führt und dessen Entfernung vom Magnet so lange ändert, bis die electromagnetische Kraft desselben am Orte der Magnetnadel jene des Röhrenstromes aufhebt. Man erreicht durch diese Anordnung den Vortheil, dass etwaige Aenderungen der Intensität des Stromes ohne Einfluss auf das Resultat bleiben.

Wir wollen zusehen, wie man aus der Grösse der magnetischen Kraft des Röhrenstromes auf die Grösse der Constanten σ schliesst. Wir denken uns vorläufig die Röhrenwand unendlich dünn. Durch Torsion erfährt jeder Theil derselben eine einfache Formänderung; die Linien der grössten Elongation, resp. Contraction bilden mit der Richtung der Röhrenaxe Winkel von 45° und liegen in der tangirenden

1) W. Thomson, Trans. Roy. Soc. 1879.

2) Witkowski, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1881. 30. p. 413.

Ebene. Bezeichnet r den Radius der Röhre und φ die Torsion im Bogenmaass für die Einheit der Länge, so wird die Elongation, resp. Contraction nach den genannten Richtungen durch:

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{\varphi r}{2},$$

gemessen. Nach den vorigen Betrachtungen erhält die Leitungsfähigkeit in diesen beiden Richtungen die Werthe:

$$k_0(1 - \alpha\sigma) \text{ und } k_0(1 + \alpha\sigma).$$

Ist c der Strom im zwangsfreien Zustande der Röhre, für die Längeneinheit des Umfanges genommen, so erhält man in der tordirten Röhre einen Strom, der die Röhre schraubenartig in einem der Torsion entgegengesetzten Sinne umkreist. Die transversale Componente derselben ist:

$$c\alpha\sigma,$$

und gibt im Inneren der Röhre (sofern dieselbe als unendlich lang im Verhältniss zum Radius betrachtet werden kann) ein magnetisches Feld von der Intensität:

$$4\pi c\sigma\varphi r.$$

Dies ist mit der magnetischen Kraft zu vergleichen, welche vom kreisförmigen Leiter herrührt und auf bekannte Weise berechnet wird. Bei der Vergleichung fällt c fort, und man erhält σ , ausgedrückt durch lauter bekannte Grössen.

Bei der Ausführung der Messungen wurde sowohl auf die Dicke der Röhrenwand als auch auf die Länge derselben Rücksicht genommen, und es ergab sich für Messing:

$$\sigma = 0,158.$$

Stellt man diesen Werth zusammen mit jenen für s und μ , die ich oben angegeben habe, und berücksichtigt den Ausdruck:

$$s = 1 + 2\mu + \varphi(1 - 2\mu) + \frac{1}{3}\sigma(1 + \mu),$$

so berechnet man:

$$\varphi = 0,217.$$

Das positive Zeichen dieser Grösse deutet darauf hin, dass gleichförmige Compression die Leitungsfähigkeit des Messings verbessert.

Es ist wohl interessant, zu bemerken, dass eine gleichmässige Dilatation, durch die Wirkung der Wärme hervor-

gebracht, einen bedeutend grösseren Einfluss auf die Leitungsfähigkeit ausübt, wie eine gleiche, bei constanter Temperatur durch mechanische Kräfte erzeugte Dilatation. Es ist hieraus zu schliessen, dass die Leitungsfähigkeit als eine Function der Temperatur sowohl wie der Dichtigkeit angesehen werden muss.

Lemberg, im Februar 1882.

VIII. *Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper; von A. Ritter in Aachen.*

Dreizehnte Abtheilung.

§ 49. Abweichungen von der adiabatischen Zustandslinie.

Der Gleichgewichtszustand eines gasförmigen Weltkörpers setzt das Vorhandensein einer bestimmten Quantität von innerer Wärme voraus, und jede Wärmeabgabe nach aussen bedingt eine Störung dieses Gleichgewichtszustandes. Die Ermittlung der Zustandsänderung, welche ein gasförmiger Weltkörper infolge der Wärmeausstrahlung erleidet, ist daher als ein Problem der „dynamischen“ Theorie gasförmiger Weltkörper zu behandeln. Da eine vollständige Lösung dieses Problems erst dann möglich sein wird, wenn die Gesetze der Wärmestrahlung und des Verhaltens der Gase bei hohen Temperaturen genauer bekannt sein werden, so erscheint es rathsam, bei dem ersten Versuche der Entwicklung einer solchen Theorie auf dieselbe Weise wie bei Aufstellung der „statischen“ Theorie zu verfahren: nämlich auszugehen von der vereinfachenden Voraussetzung der unbeschränkten Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes — unter Vorbehalt einer späteren Ausführung derjenigen Correctionen, welche wegen der Abweichungen von jenem Gesetze erforderlich sein werden.

Bei Entwicklung der „statischen“ Theorie wurde die Hypothese aufgestellt und näher begründet: dass die „adiabatische“ Zustandslinie als diejenige zu betrachten

ist, welche dem natürlichen Gleichgewichtszustande der frei im Raume schwebenden, ihrer eigenen Gravitationswirkung überlassenen Gaskugel entspricht. Jedoch wurde schon in § 18 auf die Möglichkeit hingewiesen, dass durch Wärmeübertragung von den inneren heisseren auf die äusseren kälteren Schichten vielleicht eine Abweichung von der adiabatischen Zustandslinie hervorgebracht werden kann. Solche Abweichungen sind namentlich dann zu erwarten, wenn die Gaskugel infolge der allmählich fortschreitenden Contraction bereits einen sehr grossen Potentialwerth erreicht hat, weil in diesem Falle Massen von grosser Temperaturdifferenz in verhältnissmässig kleinen Abständen voneinander sich befinden.

Bei Aufstellung der „dynamischen“ Theorie wird man zu berücksichtigen haben, dass die fortgesetzte Wärmeabgabe nach aussen hin ebenfalls zu denjenigen Ursachen gehört, welche eine dauernde Abweichung von der adiabatischen Zustandslinie hervorbringen können. Von der Möglichkeit einer derartigen Wirkung der Wärmeausstrahlung überzeugt man sich leicht durch nähere Untersuchungen von zwei extremen Fällen: indem man das eine mal annimmt, dass ausschliesslich der Oberflächenschicht, und das andere mal, dass ausschliesslich dem centralen Theile eine bestimmte Wärmequantität entzogen wird.

Im ersteren Falle werden die infolge des Entropieverlustes dichter gewordenen Massentheilchen von der Oberfläche nach dem Mittelpunkte sinken, und dabei ist der Fall recht wohl denkbar, dass die Dauer der sinkenden Bewegung zu einer vollständigen Temperatúrausgleichung mit der umgebenden Masse nicht ausreichte. Die sinkenden Massentheilchen werden in diesem Falle den Mittelpunkt mit einer Temperatur erreichen, welche niedriger ist als die der Umgebung, und da keine Ursachen vorhanden sind, welche ein Wiederaufsteigen der kälteren Massentheilchen hervorbringen könnten, so wird eine Ansammlung von relativ kalten Massen daselbst stattfinden können. Die Mittelpunktstemperatur wird alsdann solange niedriger bleiben als die der Umgebung, bis durch Wärmeleitung nach und nach eine Temperatúrausgleichung hervorgebracht sein wird.

Ebenso wird auch in dem anderen extremen Falle eine dauernde Erniedrigung der Mittelpunktstemperatur eintreten können, in dem Falle nämlich, wenn es ausschliesslich der centrale Theil war, welchem eine gewisse Wärmequantität entzogen wurde. Wenn z. B. dem im Centrum befindlichen kugelförmigen Massenelemente soviel Wärme entzogen wird, dass der Radius desselben bis auf die Hälfte abnimmt, so wird an der Oberfläche desselben der Druck pro Flächeneinheit bis auf das Vierfache wachsen, da das Gewicht der über einem Flächenelemente befindlichen radialen Säule hierbei nur eine unendlich kleine Aenderung erleiden wird, und dieses Gewicht nunmehr auf eine Fläche drückt, welche auf den vierten Theil der ursprünglichen Grösse abgenommen hat. Während das Volumen des Elementes auf den achten Theil sich vermindert, wächst also der Druck auf das Vierfache, und die hierdurch bedingte Zustandsänderung entspricht der Gleichung:

$$(499) \quad pv^{\frac{2}{3}} = \text{const.}, \text{ oder: } Tv^{-\frac{1}{3}} = \text{const.},$$

aus welcher sich ergibt, dass die absolute Temperatur bis auf die Hälfte abnehmen wird, wenn die Dichtigkeit bis auf das Achtfache wächst. Auch in diesem Falle wird daher die Wirkung der Wärmeabstrahlung im Hervorbringen einer Mittelpunktstemperatur bestehen, welche niedriger ist als die der umgebenden Masse.

Da jedoch ein solcher Zustand immer nur von beschränkter Dauer sein kann, insofern ein allseitig von wärmeren Massen umgebener kälterer Körper nach und nach die Temperatur der Umgebung annehmen muss, so darf man behaupten: dass die „isothermische“ Zustandslinie die äusserste Grenze repräsentirt, bis zu welcher eine dauernde Abweichung von der adiabatischen Zustandslinie sich erstrecken kann. Um den Einfluss solcher Abweichungen auf das Gesetz der Massenvertheilung zu ermitteln, wird es daher erforderlich sein, zunächst die Eigenschaften der „isothermischen“ Zustandslinie genauer zu untersuchen.

§. 50. Differentialgleichung der isothermischen Gaskugel.

Für den Gleichgewichtszustand einer dem Mariotte'schen Gesetze unterworfenen Gasmasse, deren Temperatur überall dieselbe Grösse hat, gilt die Bedingungsgleichung:

$$(500) \quad \frac{p}{\gamma} = \tau = \text{const.},$$

in welcher p den Druck pro Flächeneinheit, und γ das Gewicht pro Cubikeinheit bedeuten soll.

Wenn mit Ng die Gravitationsbeschleunigung im Abstände r , und mit vNg die Gravitationsbeschleunigung im Abstände ρ vom Gravitationscentrum bezeichnet wird, so ist die der Zunahme $d\rho$ entsprechende Druckzunahme zu berechnen aus der Gleichung:

$$(501) \quad dp = -Nv\gamma d\rho,$$

welcher man nach Substitution des aus der vorhergehenden Gleichung für p zu entnehmenden Werthes auch die folgende Form geben kann:

$$(502) \quad v = -\frac{\tau}{N\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{d\rho}.$$

Für den Differentialquotienten von v , nach ρ genommen, erhält man hieraus die Gleichung:

$$(503) \quad \frac{dv}{d\rho} = -\frac{\tau}{N} \left\{ \frac{1}{\gamma} \frac{d^2\gamma}{d\rho^2} - \frac{1}{\gamma^2} \left(\frac{d\gamma}{d\rho} \right)^2 \right\}.$$

Nach dem Newton'schen Gravitationsgesetze kann die Verhältnisszahl v auch berechnet werden aus der Gleichung:

$$(504) \quad v = \frac{Mr^2}{S\rho^2},$$

wenn mit M die in der Kugel vom Halbmesser ρ enthaltene Masse, und mit S die in der Kugel vom Halbmesser r enthaltene Masse bezeichnet wird. Aus der letzteren Gleichung erhält man für den Differentialquotienten von v den folgenden Ausdruck:

$$(505) \quad \frac{dv}{d\rho} = \frac{r^2}{S} \left(\frac{1}{\rho^2} \frac{dM}{d\rho} - \frac{2M}{\rho^3} \right).$$

Als Masseneinheit soll diejenige Masse gewählt werden, welche an der Erdoberfläche 1 kg wiegt; dann ist:

$$(506) \quad dM = 4\pi\gamma\rho^2 d\rho$$

zu setzen, und wenn man zugleich für M den aus Gleichung (504) zu entnehmenden Werth einsetzt, so erhält man die Gleichung:

$$(507) \quad \frac{dv}{dq} = \frac{4\pi r^3 \gamma}{S} - \frac{2v}{q},$$

welcher man mit Benutzung des in Gleichung (502) für v gefundenen Ausdrucks auch die folgende Form geben kann:

$$(508) \quad \frac{dv}{dq} = \frac{4\pi r^3 \gamma}{S} + \frac{2r}{N\gamma q} \cdot \frac{d\gamma}{dq}.$$

Wenn mit γ_1 die Dichtigkeit im Abstände r vom Gravitationscentrum, und mit $q = n\gamma_1$ die „mittlere“ Dichtigkeit der Kugel vom Halbmesser r bezeichnet wird, so ist hierin:

$$(509) \quad S = \frac{4}{3}\pi r^3 q = \frac{4}{3}\pi r^3 n\gamma_1$$

zu setzen, und man gelangt nunmehr durch Gleichsetzung der beiden in den Gleichungen (508) und (503) für den Differentialquotienten von v gefundenen Ausdrücke zu der folgenden Gleichung:

$$(510) \quad \frac{d^2\gamma}{dq^2} - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{d\gamma}{dq} \right)^2 + \frac{2}{q} \frac{d\gamma}{dq} + \frac{3Nr^2}{nr\gamma_1} = 0.$$

Die Form dieser Differentialgleichung kann man dadurch vereinfachen, dass man $\log(\gamma/\gamma_1) = z$ und $q/r = x$ setzt. Wenn zugleich abkürzungsweise die constante Grösse:

$$(511) \quad \frac{3Nr}{nr} = a$$

gesetzt wird, so kann man der obigen Differentialgleichung auch die folgende Form geben:

$$(512) \quad \frac{d^2z}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dz}{dx} + ae^z = 0.$$

Da die Function $z = \log(2/ax^2)$ dieser Differentialgleichung Genüge leistet, so kann man das allgemeine Integral derselben darstellen durch die Function:

$$(513) \quad z = \log\left(\frac{2u}{ax^2}\right),$$

indem man sich unter u eine veränderliche Grösse denkt, deren Aenderungsgesetz so beschaffen ist, dass die auf solche Weise definirte Function z nicht nur der obigen Differentialgleichung genügt, sondern auch die vorgeschriebenen Be-

dingungen erfüllt, nach welchen $\gamma = \gamma_1$ werden soll für $x = 1$, und $\gamma = \gamma_0$ für $x = 0$.

In unendlich grossem Abstände vom Gravitationscentrum ändert sich — wie im nächsten Paragraphen gezeigt und hier einstweilen als bewiesen vorausgesetzt werden soll — die Dichtigkeit dem umgekehrten Quadrate des Abstandes proportional.¹⁾ Hieraus folgt, dass die Grösse u mit unendlich wachsenden Werthen von x einem constanten Grenzwerthe sich nähern muss. Dieser constante Grenzwert kann aber von dem Werthe „Eins“ nicht verschieden sein, weil anderenfalls die Function z für unendlich grosse Werthe von x der obigen Differentialgleichung nicht mehr Genüge leisten würde; folglich ist:

$$(514) \quad \lim_{x=\infty} (z) = \log \left(\frac{2}{ax^2} \right).$$

Den numerischen Werth der Grösse a würde man, wenn die constante Grösse:

$$(515) \quad m = \frac{r}{Nr}$$

und die Verhältnisszahl n gegeben wären, berechnen können aus der Gleichung:

$$(516) \quad a = \frac{3}{nm}.$$

Die Bestimmung der beiden Constanten n und m , deren Werthe lediglich von der Wahl des Verhältnisses γ_0/γ_1 abhängen, kann mittelst der im folgenden Paragraphen anzuwendenden graphischen Integrationsmethode ausgeführt werden.

§ 51. Graphische Darstellung des Gesetzes der Massenvertheilung.

Indem man die am Schlusse des vorigen Paragraphen gewählte Bezeichnungsweise in Gleichung (502) einführt und dieselbe alsdann integrirt, gelangt man zu den folgenden Gleichungen:

$$(517) \quad -m \frac{d\gamma}{\gamma} = v dx,$$

¹⁾ Vergl. Max Thiesen: „Ueber die Verbreitung der Atmosphäre.“ Berlin 1878.

$$(518) \quad -m \int_{r_0}^r \frac{d\gamma}{\gamma} = \int_0^x v \, dx.$$

Das auf der rechten Seite der letzteren Gleichung stehende Integral kann auf die in Fig. 21 angedeutete Weise durch die von der Gravitationscurve begrenzte (in der Figur schraffierte) Fläche α geometrisch dargestellt werden. Wenn man zugleich:

$$(519) \quad \frac{\gamma_0}{\gamma} = \varepsilon$$

setzt und mit dem Index 1 diejenigen Werthe bezeichnet, welche die veränderlichen Grössen für $x = 1$ annehmen, so

kann man das Resultat der Integration darstellen durch die Gleichung:

$$(520) \quad m = \frac{\alpha}{\log \varepsilon} = \frac{\alpha_1}{\log \varepsilon_1}.$$

Nach dieser Gleichung kann man für jeden Werth von x den zugehörigen Werth von $\log \varepsilon$ berechnen, indem man für die Flächengrössen α und α_1 die aus Fig. 21 zu entnehmenden Werthe einsetzt. Man würde daher die obige Gleichung zur Construction der in Fig. 22 dargestellten Curve der Dichtigkeiten benutzen können, wenn die Gravitationscurve bereits bekannt wäre.

Zur Construction der Gravitationscurve würde die Gleichung (504) zu benutzen sein, welcher man die folgende Form geben kann:

$$(521) \quad v = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{M}{S}.$$

Fig. 21.

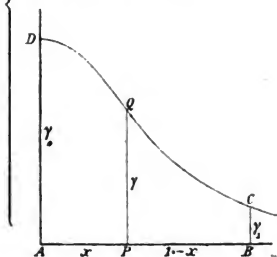
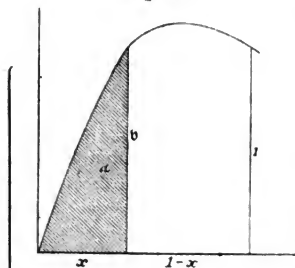


Fig. 22.

Nach Gleichung (506) verhalten sich die Massen M und S wie die Trägheitsmomente der Flächen $APQD$ und $ABCD$ in Bezug auf die Axe AD . Wenn man diese Trägheitsmomente resp. mit \mathfrak{I} und \mathfrak{I}_1 bezeichnet, so erhält man für v den Werth:

$$(522) \quad v = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{\mathfrak{I}}{\mathfrak{I}_1}.$$

Nach dieser letzteren Gleichung würde man die Gravitationscurve construiren können, wenn die Dichtigkeitscurve bereits bekannt wäre.

Mit Hülfe der beiden Gleichungen (520) und (522) kann man nunmehr die Construction der beiden Curven in der Weise ausführen, dass man zunächst für die Dichtigkeitscurve DQC eine willkürlich zu wählende Form annimmt und hieraus nach Gleichung (522) die zugehörige Gravitationscurve ableitet, aus welcher dann nach Gleichung (520) eine neue Dichtigkeitscurve abgeleitet werden kann. Wenn diese letztere zufällig mit der zuerst willkürlich angenommenen Curve zusammenfiel, so würden hiermit die richtigen Formen der beiden Curven bereits gefunden sein. Anderenfalls würde die neu erhaltene Dichtigkeitscurve als Ausgangspunkt für eine abermalige Anwendung des obigen Verfahrens zu benutzen sein.

Indem man dieses Correctionsverfahren so lange wiederholt, bis eine völlige Uebereinstimmung erreicht ist zwischen der neu abgeleiteten Dichtigkeitscurve und derjenigen, welche für die letzte Correction den Ausgangspunkt bildete, findet man schliesslich die genaueren Formen derjenigen beiden Curven, welche den obigen beiden Bedingungsgleichungen Genüge leisten. Die Ausführung dieses Verfahrens wird erleichtert durch den Umstand, dass — wie aus der folgenden Untersuchung sich ergeben wird — mit wachsenden Werthen von x die Dichtigkeitscurve allmählich übergeht in eine Curve, deren Ordinaten dem umgekehrten Quadrate von x proportional abnehmen, und die Gravitationscurve in eine Curve, deren Ordinaten der umgekehrten ersten Potenz von x proportional abnehmen.

Da die Wahl der als Längeneinheit für die Abscissen

x gewählten Grösse r eine willkürliche ist, so darf bei Anwendung des oben erklärten Constructionsverfahrens für das Verhältniss:

$$(523) \quad \varepsilon_1 = \frac{\gamma_0}{\gamma_1},$$

irgend ein Werth angenommen werden, welcher grösser als eins ist, übrigens aber beliebig gewählt werden kann, da es immer einen bestimmten Werth $\rho = r$ geben muss, für welchen $\gamma = \gamma_1$ wird. Wenn man zunächst: $\varepsilon_1 = \infty$ setzt, so ergibt sich, dass die Gleichung:

$$(524) \quad \gamma = \frac{\gamma_1}{x^2}$$

das Gesetz der Dichtigkeitsänderung richtig darstellt, wie auf folgende Art bewiesen werden kann.

Aus der letzteren Gleichung erhält man für das Verhältniss der Trägheitsmomente den Werth:

$$(525) \quad \frac{\mathfrak{I}}{\mathfrak{I}_1} = \frac{\int_0^x dx}{\int_0^1 dx} = x.$$

Die Gleichung der zugehörigen Gravitationscurve (522) nimmt hiernach die folgende Form an:

$$(526) \quad v = \frac{1}{x}.$$

Nach den obigen Gleichungen würde für jeden endlichen Werth von x sowohl die Grösse α als auch die Grösse $\log \varepsilon$ unendlich gross werden; denn es wird:

$$(527) \quad \alpha = \int_0^x \frac{dx}{x},$$

$$(528) \quad \log \varepsilon = \log \left(\frac{\gamma_0}{\gamma} \right) = \log \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_1} x^2 \right).$$

Für das Verhältniss dieser beiden Grössen erhält man also den unbestimmten Ausdruck:

$$(529) \quad \frac{\alpha}{\log \varepsilon} = \frac{\infty}{\infty}.$$

Um nachzuweisen, dass dieses Verhältniss einen bestimmten constanten Werth hat, wie die Bedingungsgleichung (520) dies vorschreibt, kann man:

$$(530) \quad \alpha = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left(\int_{\Delta}^x \frac{dx}{x} \right),$$

$$(531) \quad \gamma_0 = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left(\frac{\gamma_1}{\Delta^2} \right)$$

setzen. Man erhält dann für jenes Verhältniss den bestimmten Werth:

$$(532) \quad \frac{\alpha}{\log \varepsilon} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left\{ \frac{\log \left(\frac{x}{\Delta} \right)}{\log \left(\frac{x^2}{\Delta^2} \right)} \right\} = \frac{1}{2}.$$

Nach Gleichung (520) wird also in diesem Falle die Constante $m = \frac{1}{2}$, und wenn man den in Gleichung (509) für die Masse S gefundenen Ausdruck dem aus den Gleichungen (524) und (506) zu berechnenden Werthe:

$$(533) \quad S = 4\pi r^3 \gamma_1 \int_0^1 dx$$

gleich setzt, so findet man, dass die Constante $n = 3$ wird. Hiernach ergibt sich aus Gleichung (516), dass in diesem Falle die Constante $a = 2$ wird.

Da bei endlicher Grösse der Mittelpunktsdichtigkeit dem angenommenen Werthe: $\varepsilon_1 = \infty$ der Werth: $r = \infty$ entsprechen würde, so folgt hieraus, dass für unendlich grosse Werthe von ϱ das Gesetz der Dichtigkeitsänderung durch die Gleichung (524) dargestellt wird, womit die Richtigkeit der am Schlusse des vorigen Paragraphen bei Ableitung der Gleichung (514) einstweilen gemachten Voraussetzung nachgewiesen ist.

Die Gleichung (524) darf jedoch ausschliesslich für das Gebiet der unendlich grossen Werthe von ϱ als richtige Darstellung des Gesetzes der Dichtigkeitsänderung angesehen werden. Um für „endliche“ Werthe von ϱ die zugehörigen Werthe der Grösse γ zu finden, müsste man einen bestimmten „endlichen“, übrigens beliebig anzunehmenden Werth der Verhältnisszahl ε_1 als Ausgangspunkt für die Untersuchung wählen, bei welcher dann die oben erklärte graphische Methode angewendet werden kann. Wenn man bei-

spielsweise $\varepsilon_1 = 100$ annimmt, so erhält man die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe.

$x =$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\gamma = 100$	74,0	35,7	17,7	9,41	5,52	3,51	2,38	1,71	1,29	1	
γ_1											
$v =$	0	2,40	3,08	2,83	2,414	2,03	1,72	1,48	1,28	1,13	1
$\alpha =$	0	0,125	0,417	0,717	0,979	1,201	1,388	1,548	1,683	1,803	1,908
$u =$	0	0,763	1,478	1,645	1,553	1,423	1,3	1,2	1,136	1,077	1,031
$\frac{\gamma}{\gamma_1} =$	0	0,028	0,144	0,298	0,452	0,594	0,724	0,846	0,96	1,068	1,17

Die in der untersten Horizontalreihe stehenden Zahlen sind den Massen proportional, insofern die Massen M und S resp. zu berechnen sind aus den Gleichungen:

$$(534) \quad M = 4\pi r^3 \int_0^x \gamma x^2 dx = 4\pi r^3 \mathfrak{I},$$

$$(535) \quad S = 4\pi r^3 \mathfrak{I}_1.$$

Man erhält also die den obigen Werthen von x entsprechenden Massenzahlen, indem man jene Zahlenwerthe mit dem Factor $4\pi r^3 \gamma_1$ multiplicirt.

Wenn man die in den Gleichungen (535) und (509) für die Grösse S angegebenen Werthe einander gleich setzt, so erhält man für die Constante n nach obiger Tabelle den Werth:

$$(536) \quad n = 3 \frac{\mathfrak{I}_1}{\gamma_1} = 3 \cdot 1,17 = 3,51.$$

Die obige Tabelle zeigt ferner, dass $\alpha_1 = 1,908$ ist; man erhält daher nach Gleichung (520) für die Constante m den Werth:

$$(537) \quad m = \frac{\alpha_1}{\log \varepsilon_1} = \frac{1,908}{\log 100} = 0,4143,$$

und für die Constante a ergibt sich nunmehr aus Gleichung (516) der Werth:

$$(538) \quad a = \frac{3}{3,51 \cdot 0,4143} = 2,063.$$

Mit unendlich wachsendem Abstände vom Gravitationscentrum nähert sich also das Dichtigkeitsverhältniss γ/γ_1 nach Gleichung (514) dem Grenzwerte:

$$(539) \quad \lim_{x=\infty} \left(\frac{\gamma}{\gamma_1} \right) = \frac{2}{2,063 \cdot x^2} = \frac{0,9695}{x^2}.$$

Aus Gleichung (520) ergibt sich für die Grösse v als Differentialquotienten von α , nach x genommen, der Werth:

$$(540) \quad v = \frac{d\alpha}{dx} = \frac{m}{\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dx},$$

und da die Grösse ε nach Gleichung (514) mit unendlich wachsendem Werthe von x dem Grenzwerte:

$$(541) \quad \lim_{x=\infty} (\varepsilon) = \frac{\varepsilon_1 \alpha x^3}{2}$$

sich nähert, so erhält man für den Grenzwert, welchem die Grösse v sich nähert, indem man diesen Ausdruck für ε einsetzt, die Gleichung:

$$(542) \quad \lim_{x=\infty} (v) = \frac{2m}{x} = \frac{0,8286}{x}.$$

Zu denselben Resultaten gelangt man durch Anwendung der oben erklärten graphischen Methode, indem man die Berechnung der beiden Curven über die Grenzen der vorigen Tabelle hinaus weiter fortsetzt. Man erhält auf diese Weise z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

$x =$	1	1,5	2	2,5	3	3,5	10	100	∞
$\frac{x}{\gamma_1} =$	1	0,388	0,206	0,1302	0,0909	0,0673	0,01	0,0001	$\frac{0,9695}{x^2}$
$v =$	1	0,626	0,439	0,338	0,271	0,227	0,08	0,0084	$\frac{0,8286}{x}$
$\alpha =$	1,908	2,30	2,56	2,75	2,90	3,03	3,83	5,7	$0,8286 \cdot \log x$
$\frac{\alpha}{\gamma_1} =$	1,031	0,90	0,852	0,839	0,844	0,85	1	1	1
$\frac{\alpha}{\gamma_1} =$	1,17	1,65	2,06	2,47	2,88	3,29	9,14	99,1	$0,9695 \cdot x$

Die nach obigen Tabellen zu construierende Zustandslinie der isothermischen Gaskugel ist für jede beliebige Temperatur, für jede beliebige Mittelpunktsdichtigkeit und für jede beliebige Gasart, welche dem Mariotte'schen Gesetze unterworfen ist, als gültig zu betrachten, da man bei Construction der Dichtigkeitscurve als Längeneinheit für die Abscissen x immer denjenigen Abstand wählen kann, in welchem die Dichtigkeit den hundertsten Theil von der Mittelpunktsdichtigkeit beträgt. In diesem Sinne darf man behaupten: dass es überhaupt nur eine einzige isothermische Zustandslinie gibt, insofern die für jeden besonderen Fall zu construierende Dicht-

tigkeitscurve bei entsprechender Wahl des Maassstabes stets mit der oben berechneten zur Deckung gebracht werden kann.

Wenn man für die Constante ϵ_1 statt des Werthes 100 irgend einen anderen Werth angenommen hätte, so würde man für die übrigen Constanten ebenfalls andere Werthe erhalten haben. In der nachfolgenden Tabelle sind diejenigen Werthe zusammengestellt, welche man für die Constanten erhält, indem man für die Grösse ϵ_1 der Reihe nach diejenigen Werthe von ϵ annimmt, welche nach der obigen Tabelle im vorigen Falle den verschiedenen Werthen von x entsprechen.

$x =$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\epsilon_1 =$	1	1,35	2,8	5,64	10,63	18,12	28,57	42,02	58,11	77,58	100
$\alpha_1 =$	0,5	0,521	0,68	0,84	1,014	1,183	1,345	1,499	1,642	1,778	1,908
$m =$	∞	1,726	0,67	0,49	0,429	0,408	0,401	0,401	0,404	0,408	0,4143
$n =$	1	1,136	1,512	1,869	2,252	2,582	2,873	3,109	3,29	3,41	3,51
$a =$	0	1,53	2,95	3,29	3,105	2,848	2,601	2,406	2,26	2,154	2,063

$x =$	1	1,5	2	2,5	3	3,5	10	100	∞
$\epsilon_1 =$	100	257,9	484,7	768	1100	1486	10 000	1 000 000	∞
$\alpha_1 =$	1,908	2,45	2,91	3,26	3,56	3,81	4,8	6,8	∞
$m =$	0,4143	0,441	0,471	0,49	0,51	0,52	0,5	0,5	0,5
$n =$	3,51	3,78	3,752	3,646	3,517	3,418	3	3	3
$a =$	2,063	1,8	1,7	1,68	1,69	1,7	2	2	2

Da die Zahlenwerthe der obigen Tabellen auf graphischem Wege ermittelt wurden, so dürfen dieselben zum Theil nur bis zur vorletzten Ziffer als zuverlässig betrachtet werden.

§ 52. Berechnung der Temperatur einer von fester Kugel- fläche eingeschlossenen isothermischen Gasmasse.

Die im vorigen Paragraphen gefundenen Gleichungen und Tabellen würde man zur Lösung der folgenden, von der mechanischen Wärmetheorie ganz unabhängigen Aufgabe benutzen können:

„In einem gegebenen (von fester Fläche umschlossenen) Kugelraume soll eine gegebene (gasförmige) Masse so vertheilt werden, dass das Verhältniss des Druckes zur Dichtigkeit einen überall gleich grossen vorgeschriebenen Werth annimmt.“

Nach Gleichung (515) hat das der absoluten Temperatur proportionale constante Verhältniss des Druckes zur Dichtigkeit die Grösse:

$$(543) \quad \tau = mNr = \frac{p}{\gamma} = RT.$$

Da mit der Masse und Grösse der Kugel zugleich die Werthe von N und r gegeben sind, so folgt hieraus, dass die Grösse τ nur noch abhängt von dem Werthe der Constanten m , welche letztere wiederum von der Grösse ϵ_1 abhängt, oder von dem Verhältniss der Mittelpunktsdichtigkeit zur Oberflächendichtigkeit.

Wenn man das Gesetz, nach welchem die Grösse m mit der Grösse ϵ_1 sich ändert, geometrisch darstellt, so erhält man eine „wellenförmige“ Curve, welche bei wachsender Länge und abnehmender Höhe der Wellen allmählich zu einer horizontalen geraden Linie von der constanten Ordinate 0,5 sich verflacht, indem sie — abwechselnd oberhalb und unterhalb derselben verlaufend — diese gerade Linie in einer unendlich grossen Anzahl von Punkten schneidet. Wenn also der für die Verhältnisszahl τ vorgeschriebene Werth die Grösse:

$$(544) \quad \tau_1 = \frac{Nr}{2}$$

hätte, so würde die obige Aufgabe auf unendlich viele verschiedene Arten gelöst werden können, insofern es unendlich viele Werthe von ϵ_1 gibt, für welche die Constante m den Werth $m = 0,5$ annimmt, nämlich die Werthe:

$$\epsilon_1 = 5, \quad \epsilon_1 = 930, \quad \dots \epsilon_1 = \infty.$$

Da jedem von diesen Werthen eine besondere Art der Massenvertheilung entspricht, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Eine gegebene Masse kann in einem gegebenen Kugelraume auf unendlich viele verschiedene Arten so vertheilt werden, dass das Verhältniss des Druckes zur Dichtigkeit den überall gleich grossen Werth $\frac{1}{2}Nr$ annimmt.“

Die Anzahl der möglichen Lösungen wird eine endliche, wenn $\tau \leq \tau_1$ ist, und um so kleiner, je grösser die

Differenz zwischen jenen beiden Werthen ist. Der kleinste von allen Werthen, welche die Constante m überhaupt annehmen kann, ist der Werth: $m = 0,4$, und dieser Werth entspricht nach der am Schlusse des vorigen Paragraphen berechneten Tabelle dem Werthe: $\epsilon_1 = 36$. Der kleinste von allen Werthen, welche die Verhältnisszahl τ annehmen kann, hat also die Grösse:

$$(545) \quad \tau_{(\min)} = 0,4 \cdot N \cdot r,$$

und da zugleich: $\tau = RT$ gesetzt werden kann, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Die absolute Temperatur einer im Gleichgewichtszustande befindlichen isothermischen Gaskugel kann niemals kleiner als $0,4Nr/R$ sein.“

Hiernach erhält man z. B. für eine Gaskugel von der Grösse und Masse der Sonne, indem man: $N = 27,4$ und $r = 688\,000\,000$ m setzt: den Werth:

$$\tau_{(\min)} = 7\,550\,000\,000 = RT_{(\min)}.$$

Für atmosphärische Luft und Wasserstoff würden hieraus resp. die folgenden Werthe sich ergeben:

$$\begin{array}{rcl} R & = & 29,7 \qquad \qquad \qquad 422,6 \\ T_{(\min)} & = & 258\,000\,000 \qquad \qquad 17\,870\,000 \end{array}$$

Auf analoge Weise würde man mittelst der Tabellen des vorigen Paragraphen diejenige Art der Massenvertheilung berechnen können, bei welcher das Verhältniss des Druckes zur Dichtigkeit eine constante Grösse hat, und zugleich der Druck an der Oberfläche ein Minimum wird. Nach der im vorigen Paragraphen angewendeten Bezeichnungsweise hat dieser Druck die Grösse:

$$(546) \quad p_1 = \gamma_1 \tau = \frac{mqNr}{n}.$$

Da die Grösse q als mittlere Dichtigkeit der Kugel zu den gegebenen Grössen gehört, so wird p_1 ein Minimum, wenn das Verhältniss m/n ein Minimum wird. Nach der Tabelle entspricht der kleinste Werth dieser Verhältnisszahl dem Werthe $\epsilon_1 = 258$, und für diesen Fall ergeben sich die folgenden Werthe:

$$(547) \quad \frac{m}{n} = \frac{0,441}{3,78} = 0,1167,$$

$$(548) \quad \tau = 0,441 Nr, \qquad (549) \quad p_1 = 0,1167 qNr.$$

Der Druck an der Oberfläche einer isothermischen Gaskugel wird also ein Minimum, wenn die Mittelpunktsdichtigkeit 258mal so gross als die Oberflächendichtigkeit ist.

§ 53. Isothermische Gaskugel mit unendlich dichter Rinde.

Den zum Gleichgewichtszustande der isothermischen Gaskugel erforderlichen Oberflächendruck p_1 kann man sich — anstatt wie im vorigen Paragraphen angenommen, durch eine feste Oberfläche — auch durch das Gewicht einer auf die Oberfläche gelegten Schicht hervorgebracht denken, welche die isothermische Gaskugel als Rinde umhüllt.

Wenn zunächst die Dichtigkeit dieser Rinde unendlich gross (oder die Dicke derselben unendlich klein) vorausgesetzt wird, wenn ferner mit P die Masse dieser Rinde und mit $N_1 g$ die Gravitationsbeschleunigung an der äusseren Oberfläche derselben bezeichnet wird, so hat das Gewicht der Rinde pro Flächeneinheit die Grösse:

$$(550) \quad p_1 = \left(\frac{N + N_1}{2} \right) \frac{P}{4r^2\pi}.$$

Für das Verhältniss der beiden Grössen N_1 und N ergibt sich aus dem Newton'schen Gravitationsgesetze der Werth:

$$(551) \quad \frac{N_1}{N} = \frac{S + P}{S},$$

und nach Substitution des hieraus für die Grösse N_1 zu entnehmenden Werthes erhält man die Gleichung:

$$(552) \quad p_1 = N \left(1 + \frac{P}{2S} \right) \frac{P}{4r^2\pi}.$$

Indem man diesen Ausdruck dem in Gleichung (546) für p_1 gefundenen Werthe gleich setzt, erhält man eine Gleichung, welcher man mit Benutzung des in Gleichung (509) für S angegebenen Werthes die folgende Form geben kann:

$$(553) \quad \left(1 + \frac{P}{2S} \right) \frac{P}{S} = \frac{3m}{n},$$

und findet durch Auflösung dieser Gleichung für das Massenverhältniss den Werth:

$$(554) \quad \frac{P}{S} = -1 + \sqrt{1 + \frac{6m}{n}}, \text{ oder: } \frac{S+P}{S} = \sqrt{1 + \frac{6m}{n}}.$$

Wenn man hierin für die Grösse m/n den in Gleichung (547) angegebenen kleinsten Werth dieser Verhältnisszahl einsetzt, so wird:

$$(555) \quad \frac{P}{S} = 0,3, \quad \text{oder:} \quad \frac{S}{S+P} = \frac{1}{1,3} = 0,77.$$

Da die Rinde ebenfalls als gasförmig vorausgesetzt werden darf, sobald die absolute Temperatur derselben gleich Null angenommen wird, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Die Masse des isothermischen Kernes eines im Gleichgewichtszustande befindlichen gasförmigen Weltkörpers kann selbst beim Zusammentreffen der günstigsten Umstände niemals mehr als 77 Proc. von der Masse des ganzen Weltkörpers betragen.“

Da jedoch der hier angenommene Gleichgewichtszustand nur im Sinne der Mechanik als Gleichgewichtszustand gelten kann, nicht aber im Sinne der Wärmetheorie — insofern die Temperaturdifferenz zwischen Kern und Rinde das sofortige Eintreten einer Wärmebewegung bedingen müsste —, so wird bei gleichzeitig vorhandenem thermischen Gleichgewichte jenes Massenverhältniss stets kleiner als 0,77 sein.

Wenn mit T' die „mittlere“ Temperatur der ganzen Kugel bezeichnet wird, so ist nach der oben in Bezug auf die Rinde gemachten Voraussetzung:

$$(556) \quad (S + P) T' = S T + 0$$

zu setzen, und nach Substitution des aus Gleichung (543) für T zu entnehmenden Werthes erhält man für die mittlere Temperatur die Gleichung:

$$(557) \quad T' = \frac{S m N r}{(S + P) R},$$

welcher man nach Gleichung (551) auch die folgende Form geben kann:

$$(558) \quad T' = \left(\frac{S}{S + P} \right)^2 \frac{m N_1 r}{R}.$$

Wenn man hierin für das Massenverhältniss den in Gleichung (554) gefundenen Werth einsetzt, so erhält man für T' den Werth:

$$(559) \quad T' = \frac{N_1 r}{\left(1 + \frac{6}{m} \right) R}.$$

Nach der am Schlusse des § 51 berechneten Tabelle entspricht der kleinste von allen Werthen, welche der Ausdrück auf der rechten Seite annehmen kann, dem Werthe: $\epsilon_1 = 1$, für welchen $m = \infty$ und $n = 1$ wird; folglich ist:

$$(560) \quad T'_{(\min)} = \frac{N_1 r}{6R}.$$

Aus den Gleichungen (543) und (554) ergibt sich, dass diesem Falle die Werthe $T = \infty$ und $S = 0$ entsprechen. Die mittlere Temperatur der ganzen Kugel wird also ein Minimum, wenn die Temperatur des isothermischen Kernes unendlich gross, und zugleich die Dichtigkeit desselben unendlich klein ist.

Zu demselben Resultate führt auch der in § 20 (Gleichung 190) gefundene Satz, nach welchem das Verhältniss des Potentialwerthes einer im Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel zu dem mechanischen Aequivalente der inneren Wärme derselben den constanten Werth: $3(k-1)$ hat. Das mechanische Aequivalent der inneren Wärme einer Gaskugel von der mittleren Temperatur T' und der Masse M hat die Grösse:

$$(561) \quad U = \frac{c_v T' M}{A} = \frac{MT'R}{k-1},$$

und wenn die ganze Masse, über die Kugeloberfläche gleichförmig vertheilt, eine „Hohlkugel“ von unendlich kleiner Wandstärke bildet, so hat das Potential der Masse die Grösse:

$$(562) \quad \mathfrak{U} = \frac{MN_1 r}{2}.$$

Indem man nunmehr $\mathfrak{U} = 3(k-1)U$ setzt, gelangt man ebenfalls zu dem in Gleichung (560) gefundenen Werthe. Da der in Gleichung (562) angegebene Werth das absolute Minimum darstellt von allen Werthen, welche das Potential einer kugelförmigen Masse bei gegebener Grösse des Halbmessers überhaupt annehmen kann, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Die mittlere Temperatur einer im Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel kann überhaupt nicht kleiner als $N_1 r/6R$ sein.“

Für eine Gaskugel von der Grösse und Masse der Sonne würde man nach diesem Satze, indem man $N_1 = 27,4$ und $r = 688\,000\,000$ m setzt, die folgenden zusammengehörigen Werthe erhalten:

$$\begin{array}{rcl} R & = & 29,27 \qquad 422,6 \\ T_{(\min)} & = & 107\,480\,000 \qquad 7\,444\,000. \end{array}$$

Der oben definirte Zustand einer Gaskugel, deren mittlere Temperatur das absolute Minimum erreicht hat, würde ein „labiler“ Gleichgewichtszustand sein. Die Grösse r' bis zu welcher der Halbmesser beim Uebergange in den „indifferenten“ Gleichgewichtszustand zunehmen würde, wenn dieser Uebergang ohne Wärmezuführung und ohne Wärmeentziehung stattfände, kann man berechnen, indem man den in Gleichung (562) angegebenen Potentialwerth dem in § 32 für die „adiabatische“ Gaskugel berechneten Potentialwerthe gleich setzt; man erhält dann die Gleichung:

$$(563) \qquad \frac{r'}{r} = \frac{6(k-1)}{5k-6}.$$

Wenn man hierin z. B. $k = 1,41$ setzt, so erhält man den Werth:

$$(564) \qquad \frac{r'}{r} = 2,343.$$

Da das Verhältniss der inneren Wärme zu dem Potentialwerthe eine constante Grösse hat, so würde bei diesem Uebergange die mittlere Temperatur der Gaskugel unverändert bleiben.

§ 54. Adiabatische Gaskugel mit isothermischem Kerne.

Wenn man der im vorigen Paragraphen angenommenen absolut kalten, unendlich dichten Oberflächenschicht eine gewisse Wärmequantität zuführte, so würden infolge der dadurch verursachten Ausdehnung die Abstände der Massentheilen vom Gravitationscentrum zunehmen, und das Gewicht der aufgelegten Schicht würde nun nicht mehr ausreichen, um auf die Oberfläche der isothermischen Kugel den zum Gleichgewichte derselben erforderlichen Druck hervorzubringen. Wenn also dieser Gleichgewichtszustand dennoch unverändert fortbestehen sollte, so müsste gleichzeitig die „Masse“ der Schicht entsprechend vergrössert werden.

Die zugeführte Wärme kann man sich in solcher Weise auf die Masse der Oberflächenschicht vertheilt denken, dass die Zustandslinie derselben die adiabatische Form annimmt. Denkt man sich ferner jene Wärmezuführung und Massenvergrößerung so lange fortgesetzt, bis die unterste Schicht der adiabatischen Hülle die Temperatur des isothermischen Kernes angenommen hat, so erkennt man, dass in diesem Falle ein stetiger Uebergang aus der isothermischen Zustandslinie des Kernes in die adiabatische Zustandslinie der atmosphärischen Hülle stattfinden wird, insofern an der Uebergangsstelle sowohl die Drucke als auch die Temperaturen und infolge dessen auch die Dichtigkeiten nunmehr in beiden Massen übereinstimmende Werthe angenommen haben. Das Verhältniss der Masse des isothermischen Kernes zu der ganzen Masse wird von dem für die Verhältnisszahl ϵ_1 gewählten Werthe abhängen, und mit Hülfe der Tabelle des § 51 kann derjenige Werth von ϵ_1 , für welchen das Massenverhältniss $S/(S+P)$ ein Maximum wird, auf folgende Art ermittelt werden.

Nach § 1 und § 35 bildet die (in Fig. 23 durch die schraffierte Fläche F repräsentirte) mechanische Arbeit, welche zum Heben eines Massenkilogramms von der Oberfläche des isothermischen Kernes bis zur oberen Grenzfläche der adiabatischen Atmosphäre erforderlich sein würde, das mechanische Aequivalent der Wärmequantität, welche demselben zugeführt werden müsste, um bei constantem Drucke die Temperatur desselben von Null bis T zu erhöhen; folglich ist:

(565) $c_p T = AF$, oder: $c_p \tau = ARF$.

Hierin kam: $AR = c_p - c_v$ gesetzt werden, und nach Substitution des in Gleichung (543) für τ gefundenen Werthes erhält man hieraus für F den Werth:

$$(566) \quad F = \frac{kmNr}{k-1}.$$

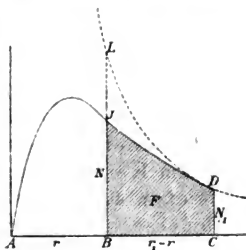


Fig. 23.

Nach der Tabelle des § 51 entspricht dem Werthe: $\epsilon_1 = 36$ der Werth: $m = 0,4$, als kleinster von allen Werthen, welche der Coëfficient m annehmen kann. Hiernach erhält man für das Minimum von F , indem man zugleich $k = 1,41$ setzt, den Werth:

$$(567) \quad F_{(\min)} = 1,376. \text{ Nr.}$$

In Fig. 23 repräsentirt $AB = r$ den Halbmesser des isothermischen Kernes und $AC = r_1$ den Halbmesser der ganzen Kugel. Die punktirte Curve DL veranschaulicht das Gesetz, nach welchem die Gravitationsbeschleunigung mit dem Abstände vom Mittelpunkte sich ändern würde, wenn die ganze Masse im Mittelpunkte concentrirt wäre. Nach § 35 wird also das Massenverhältniss $S/(S + P)$ durch das Verhältniss der beiden Ordinaten BJ und BL dargestellt. Indem man die (mit Benutzung der in § 31 und § 35 erklärten Methode auszuführende) Construction der Gravitationscurve JD , von dem Punkte J ausgehend, so weit fortsetzt, bis die Fläche F den oben angegebenen Werth erreicht hat, findet man resp. für das Massenverhältniss und das Halbmesserverhältniss die Werthe:

$$\frac{S}{S + P} = 0,3945, \quad \frac{r}{r_1} = 0,2.$$

In Bezug auf eine Gasart von der oben angenommenen Beschaffenheit ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„In einer adiabatischen Gaskugel mit isothermischem Kerne kann die Masse des letzteren höchstens etwa 40 Proc. von der ganzen Masse, und der Halbmesser desselben höchstens ein Fünftel des ganzen Halbmessers betragen“.

Das Gesetz, nach welchem die Masse und die Wärme in einer solchen Gaskugel vertheilt sind, ergibt sich aus den in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthen.

$\frac{Q}{r}$	$= 0$	0,5	1	2	3	4	5
γ_0	$= 1$	7	36	202	1296	14400	∞
$\frac{\gamma}{\gamma_0}$	$= 0$	1,74	1	0,48	0,26	0,16	0,1013
$\frac{M}{S + P}$	$= 0$	0,17	0,3945	0,765	0,94	0,994	1
$\frac{T}{T_0}$	$= 1$	1	1	0,493	0,233	0,0872	0

Für die mittlere Temperatur der adiabatischen Hülle erhält man nach dieser Tabelle, indem man die einzelnen Massentheile mit ihren Temperaturen multiplicirt und die Summe dieser Producte durch die Massensumme dividirt, den Werth:

$$(568) \quad T_1 = 0,572 \cdot T_0.$$

Die mittlere Temperatur der ganzen Gaskugel hat also die Grösse:

$$(569) \quad T' = \frac{S T_0 + P T_1}{S + P} = 0,741 \cdot T_0.$$

Für die Temperatur des isothermischen Kernes ist nach obiger Tabelle der Werth:

$$(570) \quad T_0 = \frac{0,4 N r}{R} = 0,79 \frac{N_1 r_1}{R},$$

einzusetzen, und nach Substitution desselben erhält man für T' den Werth:

$$(571) \quad T' = 0,5852 \cdot \frac{N_1 r_1}{R}.$$

Das mechanische Aequivalent der inneren Wärme hat demnach die Grösse:

$$(572) \quad U = \frac{c_v T'}{A} (S + P) = \frac{0,5852 \cdot N_1 r_1 (S + P)}{k - 1},$$

und nach dem in § 20 (Gleichung 190) gefundenen Satze erhält man für das Potential den Werth:

$$(573) \quad \mathfrak{A} = 3(k - 1) U = 1,756 \cdot N_1 r_1 (S + P).$$

Nach § 32 hat das Potential einer im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel von derselben Masse und demselben Halbmesser die Grösse:

$$(574) \quad \mathfrak{A}_0 = 1,17 \cdot N_1 r_1 (S + P).$$

Für das Verhältniss der beiden Potentialwerthe ergibt sich hiernach der Werth:

$$(575) \quad \frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{A}_0} = \frac{1,756}{1,17} = 1,5.$$

Wenn man den oben definirten Gleichgewichtszustand einer adiabatischen Gaskugel mit einem isothermischen Kerne, dessen Masse den Maximalwerth von 40 Proc. der ganzen Masse erreicht hat, in abgekürzter Redeform den „isothermisch-adiabatischen“ Gleichgewichtszustand nennt, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Während des ohne Volumenänderung erfolgenden Ueberganges einer Gaskugel aus dem adiabatischen Gleichgewichtszustande in den isothermisch-adiabatischen Gleichgewichtszustand wächst der Potentialwerth — und in Folge dessen auch die innere Wärme — um 50 Procent.“

Eine solche Zustandsänderung kann man sich (nach § 49) z. B. dadurch hervorgebracht denken, dass den Oberflächenschichten fortwährend Wärme entzogen wird, und die in Folge dessen bis zum Mittelpunkte herabsinkenden Massentheile daselbst allmählich zu einem isothermischen Kerne sich ansammeln. Nach § 10 und § 14 beträgt die abgegebene Wärmequantität stets 18,7 Proc. vom Wärmeäquivalente der Potentialzunahme. Für die pro Massenkilogramm durchschnittlich abgegebene Wärmequantität ergibt sich hiernach der Werth:

$$(576) \quad Q = 0,187 A \left(\frac{\mathfrak{A} - \mathfrak{A}_0}{S + P} \right) = 0,000\,258\,3 \cdot N_1 r_1.$$

Wenn man hierin $N_1 = 27,4$ und $r_1 = 688\,000\,000$ m setzt, so erhält man für eine Gaskugel von der Grösse und Masse der Sonne den Werth:

$$(577) \quad Q = 4\,876\,000 \text{ Wärmeeinheiten,}$$

und wenn man zugleich annimmt, dass die jährlich ausgestrahlte Wärmequantität, wie bei der Sonne, $\frac{1}{3}$ Wärmeeinheiten pro Kilogramm beträgt, so würde die Dauer jenes Ueberganges 3 657 000 Jahre betragen.

Den Uebergang aus dem adiabatischen in den isothermisch-adiabatischen Gleichgewichtszustand kann man sich auch — ohne Annahme einer Wärmeabgabe nach aussen hin — durch alleinige Aenderung der Wärmevertheilung im Inneren der Masse, nämlich durch Wärmeübertragung von den inneren heisseren auf die äusseren kälteren Schichten, hervorgebracht denken. In diesem Falle würde jener Uebergang mit einer Volumenvergrösserung verbunden sein, und da der Potentialwerth dem reciproken Werthe des Halbmessers proportional ist, so kann man dem obigen Satze auch die folgende Form geben:

„Bei dem ohne Wärmeabgabe erfolgenden Ueber-

gange einer Gaskugel aus dem adiabatischen in den isothermisch-adiabatischen Gleichgewichtszustand wächst der Halbmesser bis auf das Anderthalbfache seiner ursprünglichen Grösse.“

§ 55. Einfluss der Temperatúrausgleichungen auf die Form der Zustandslinie.

Das Potential einer Kugel von der Masse S und dem Halbmesser r kann man unter den in § 32 hinsichtlich des Massenvertheilungsgesetzes gemachten Voraussetzungen, wenn mit \mathfrak{E} die Erdmasse und mit r der Erdhalbmesser bezeichnet wird, berechnen aus der Gleichung:

$$(578) \quad \mathfrak{A} = \frac{3(k-1)S^2 r^2}{(5k-6)\mathfrak{E}r}.$$

Diese Gleichung gilt für jede beliebige im Gleichgewichtszustande befindliche Kugel, deren Masse nach dem Gesetze:

$$(579) \quad \frac{p}{r^k} = \text{Const.},$$

im Inneren des Kugelraumes vertheilt ist, und wenn darin für k das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen des betreffenden Gases eingesetzt wird, so gilt dieselbe für den speciellen Fall einer im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel.

Bei einer ohne Wärmezuführung und ohne Wärmeabgabe erfolgenden Zustandsänderung bleibt der Potentialwerth constant, und wenn zugleich die Zustandsänderung so beschaffen ist, dass die Bedingungsgleichung (579) stets erfüllt bleibt, so ist der Halbmesser:

$$(580) \quad r = \frac{3(k-1)S^2 r^2}{(5k-6)\mathfrak{E}\mathfrak{A}},$$

als eine nur von dem Werthe des Exponenten k abhängige veränderliche Grösse zu behandeln. Für den Differentialquotienten von r ergibt sich aus obiger Gleichung der Werth:

$$(581) \quad \frac{dr}{dk} = - \frac{3S^2 r^2}{\mathfrak{E}\mathfrak{A}(5k-6)^2}.$$

Wenn die Gaskugel anfangs in demjenigen Zustande sich befand, welcher den Werthen $k=k_0$ und $r=r_0$ entspricht, so ist:

$$(582) \quad r_0 = \frac{3(k_0-1)S^2 r^2}{(5k_0-6)\mathfrak{E}\mathfrak{A}},$$

zu setzen, und mit Benutzung dieses Ausdruckes kann man den obigen beiden Gleichungen, indem man zugleich: $k_0 = 1,41$ setzt auch die folgenden Formen geben:

$$(583) \quad \frac{r}{r_0} = 2,561 \left(\frac{k-1}{5k-6} \right),$$

$$(584) \quad \frac{dr}{dk} = - \frac{2,561 \cdot r_0}{(5k-6)^2}.$$

Diese Gleichungen zeigen, dass der Abnahme des Exponenten k ein Wachsen des Halbmessers r entspricht, und dass dieses Wachsen um so rascher erfolgt, je mehr der Exponent dem Werthe $k = \frac{5}{3}$ sich nähert. Aus den obigen Gleichungen ergeben sich z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

k	$= 1,41$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{5}{2}$
$\frac{r}{r_0}$	$= 1$	1,28	2,561	∞
$-\frac{1}{r_0} \cdot \frac{dr}{dk}$	$= 2,323$	5,762	41	∞

Die den Werthen $k = \frac{5}{3}$ und $r = \infty$ entsprechende Zustandslinie kann man auf ähnliche Weise wie die isothermische Zustandslinie mittelst der in § 51 erklärten graphischen Methode berechnen, und wenn man (wie in § 51) mit dem Index „Eins“ die Werthe der veränderlichen Grössen für diejenige Stelle bezeichnet, an welcher die Dichtigkeit den hundertsten Theil von der Mittelpunktsdichtigkeit beträgt, so ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe.

$\frac{p}{p_1} = 0$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	1,5	2	∞
$\frac{\gamma}{\gamma_1} = 100$	50	12,4	3,2	1	0,17	0,04	0
$\frac{v}{v_1} = 0$	2,6	2,25	1,5	1	0,51	0,31	0
$\frac{M}{S} = 0$	0,12	0,42	0,64	0,76	0,87	0,91	1
$\frac{T}{T_0} = 1$	0,87	0,65	0,51	0,40	0,28	0,21	0

Dem Werthe $k = \frac{5}{3}$ würde bei endlicher Grösse des Halbmessers (nach § 31 und § 32) ein unendlich grosser

Potentialwerth entsprechen, nämlich der Fall in welchem die ganze Masse im Mittelpunkte concentrirt, und die Dichtigkeit ausserhalb desselben überall gleich Null ist. Wenn dagegen der Halbmesser selbst unendlich gross ist, so kann das Potential der Kugel jeden beliebigen zwischen 0 und ∞ liegenden Werth annehmen. Da im vorliegenden Falle der Potentialwerth — so wie auch die demselben proportionale innere Wärme — während der Zustandsänderung constant blieb, so kann man die absoluten Werthe der Grössen γ_0 und T_0 berechnen, indem man die der neuen Zustandslinie entsprechende mittlere Temperatur dem gegebenen Anfangswerthe derselben gleich setzt, woraus in Bezug auf die Aenderungen dieser Grössen die folgenden Resultate sich ergeben. Während der Exponent k von dem Werthe $k_0 = 1,41$ bis zu dem Werthe $k = \frac{2}{3}$ abnimmt, und der Halbmesser von dem Werthe $r = r_0$ bis zu dem Werthe $r = \infty$ zunimmt, ändert sich der Zustand der Gaskugel in solcher Weise, dass die Mittelpunktsdichtigkeit bis auf 53 Proc., die Mittelpunktstemperatur bis auf 93 Proc., und die in dem ursprünglichen Kugelraume enthaltene Masse bis auf 76 Proc. der anfänglichen Grösse abnimmt, während die übrigen 24 Proc. der Masse in dem unendlichen Raume ausserhalb jener Kugelfläche sich vertheilen.

Der „isothermischen“ Zustandslinie würde der Werth $k = 1$ entsprechen. Jede Annäherung an den isothermischen Zustand würde also eine Abnahme des Exponenten k und eine Zunahme des Halbmessers r bedingen. Eine solche Zustandsänderung könnte z. B. dadurch hervorgebracht werden, dass — entweder durch Leitung oder durch Strahlung — eine Wärmeübertragung von den inneren heisseren auf die äusseren kälteren Schichten stattfindet.

Nach § 8 und § 12 bedingt die mit der Wärmeabgabe nach aussen verbundene Zunahme des Potentialwerthes ein fortwährendes Wachsen der Mittelpunktsdichtigkeit und der Mittelpunktstemperatur. Während bei geringer Dichtigkeit und niedriger Temperatur die adiabatische Zustandslinie als diejenige anzusehen ist, welche dem natürlichen Gleichgewichtszustande der Gaskugel entspricht, wird höchst wahr-

scheinlich bei grosser Dichtigkeit und hoher Temperatur die Tendenz zur Temperatúrausgleichung ihren Einfluss geltend machen, und infolge dessen eine Wärmeübertragung von den inneren auf die äusseren Schichten, also eine Annäherung an die isothermische Zustandslinie stattfinden können.

Wenn eine solche Wärmeübertragung nach allen Richtungen hin gleichmässig erfolgte, so würde die ganze Masse mit Beibehaltung ihrer Kugelgestalt zu einem grösseren Volumen anschwellen. Wenn dagegen die Ursachen einer solchen Zustandsänderung auf den Raum innerhalb eines bestimmten Kugelsectors beschränkt wären, so könnte auf diese Weise vorübergehend eine locale Anschwellung hervorgebracht werden, deren Wachsen mit um so grösserer Geschwindigkeit erfolgen würde, jemehr die Masse bereits demjenigen Zustande sich genähert hatte, welchem der Werth $k = \frac{1}{2}$ entspricht.

Eine Wiederannäherung an den adiabatischen Zustand würde in entgegengesetztem Sinne wirken, insofern dieselbe mit einem Wachsen des Exponenten k und einer Abnahme des Halbmessers r verbunden sein würde. Zur Erklärung des gelegentlichen Entstehens von Protuberanzen und Depressionen an der Oberfläche würde hiernach die Annahme des Vorhandenseins von Ursachen schon ausreichen, durch welche zeitweilig gewisse — wenn auch geringfügige — Unterschiede zwischen den Zuständen der in den verschiedenen Sectorräumen enthaltenen Massen bedingt werden.

Berichtigung.

In § 21 sind die auf Gleichung (197) folgenden fünf Zeilen zu streichen und durch die hier folgenden Zeilen zu ersetzen:

„— und die in Arbeitseinheiten ausgedrückte innere Wärme der isentropischen Gaskugel hat nach Gleichung (190) die Grösse:

$$(198) \quad U = \frac{1,2 \, N P r}{1,23}.$$

Indem man diese beiden Ausdrücke einander gleich setzt, erhält man —“.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVI.

**I. Ueber die Electricität der Flamme;
von Julius Elster und Hans Geitel.**

(Hierzu Taf. III Fig. 1—4.)

§ 1. Einleitung.

Ueber die Electricität der Flamme liegt bereits eine grosse Reihe von Arbeiten vor, die sich jedoch noch in mannichfacher Beziehung widersprechen, sowohl in Bezug auf die Resultate, als auch in Bezug auf die von den verschiedenen Verfassern hinsichtlich der Ursache der Flammenelectricität vertretenen Ansichten. Da Holtz kürzlich¹⁾ eine sehr übersichtliche Zusammenstellung aller auf das electrische Verhalten der Flamme bezüglichen Arbeiten gegeben hat, so darf wohl an dieser Stelle auf eine nochmalige historische Anführung derselben verzichtet werden.

Das Entstehen der electrischen Differenz kann in folgenden drei Ursachen seine Erklärung finden:

1) Die Electricität der Flamme ist bedingt durch den Verbrennungsprocess als solchen. [Pouillet²⁾, Hankel.³⁾]

2) Sie entsteht dadurch, dass die Flamme sich gegen die als Electroden eingeführten Metalle wie ein Electrolyt verhält. [Matteucci.⁴⁾] Es kann mit dieser Erklärung offenbar kein anderer Sinn verbunden werden, als der, dass die verschiedenen Schichten der Flamme die von derselben umspülten Metalldrähte durch den Contact verschiedenartig erregen. Der Kürze wegen werden wir diese Theorie in Zukunft als die „electrolytische“ bezeichnen und dement-

1) Holtz, Carl's Rep. 17. p. 269—294. 1881.

2) Pouillet, Ann. de chim. et de phys. 35. p. 404. 1827.

3) Hankel, Pogg. Ann. 81. p. 212. 1850.

4) Matteucci, Phil. Mag. 8. p. 309. 1854.

sprechend auch von einer „electrolytischen“ Erregung der Flamme sprechen.

3) Sie findet in einer thermoelectrischen Differenz der Electroden ihre Erklärung. [Buff.¹⁾]

Von den Theorien, welche aus der unipolaren Leitungsfähigkeit der Flamme abgeleitet sind, sei verstattet, abzusehen, da, wie sich aus der nachfolgenden Untersuchung ergeben wird, hier Fehlerquellen obgewaltet haben können, welche die daraus gezogenen Schlüsse als zweifelhaft erscheinen lassen.

Ausser diesen Differenzen in theoretischer Beziehung führen die verschiedenen Beobachter aber auch Versuche an, welche sich absolut nicht miteinander vereinbaren lassen. Dies geht so weit, dass nicht einmal hinsichtlich des Punktes, ob der Flamme die positive oder die negative Electricität als Eigenelectricität zukommt, Einigkeit herrscht.

Der Grund hiervon liegt darin, dass alle Beobachter einen Punkt ausser acht gelassen haben, der bei der Flammenelectricität eine sehr wesentliche Rolle mitspielt, nämlich das Verhalten der die Flamme unmittelbar umhüllenden Luftschicht.

Führt man einen Draht in diese letztere, einen anderen in das Innere der Flamme ein, so findet man, wie im Folgenden gezeigt werden wird, stets das Maximum der electromotorischen Kraft. Gleichzeitig ist aber bei dieser Stellung der Electroden der Widerstand der die Drähte trennenden heissen Gasschicht ein ungemein grosser, sodass man schwerlich darauf rechnen kann, mit Hülfe eines Multiplicators die Stromintensität zu messen. Es ist wohl eine Folge dieses Umstandes, dass alle Beobachter, die mittelst jenes Instrumentes die Flammenelectricität untersuchten, den oben genannten Punkt übersehen haben.

Da bislang, so weit uns bekannt, die Electricität der Flamme mit einem Electrometer, welches exacte Messungen gestattet, noch nicht untersucht worden ist, so schien es uns von Interesse, mit dem Thomson'schen Quadrantenelectrometer

1) Buff, Lieb. Ann. 80. p. 1. 1851 u. 90. p. 1. 1834.

das electrische Verhalten der Flamme zu prüfen und eventuell die Richtigkeit einer der oben angeführten Theorien zu bestätigen.

§ 2. Apparat und Methode.

Um die Ladung der Nadel des Electrometers constant zu erhalten, wurde sie mit dem einen Pole einer aus 2400 Plattenpaaren bestehenden Zamboni'schen Säule in Verbindung gebracht, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war. Der Doppelausschlag, den ein Normaldaniell verursachte, schwankte während der Dauer der Untersuchung um 4 bis 5 Scalentheile und betrug im Mittel 112. Auf dieses Normaldaniell, seine electromotorische Kraft gleich hundert gesetzt, sind alle Angaben in der nachfolgenden Mittheilung bezogen. Die Scala befand sich 2 m vom Spiegel entfernt. und vermittelt einer geeigneten Wippe wurde die Ablenkung links und rechts von der Ruhelage gemessen.

Um den Quadranten, von denen einer, wie gewöhnlich, zur Erde abgeleitet war, die Electricität der Flamme zuzuführen, wurden meist gerade Metalldrähte verwandt oder Electroden aus Flüssigkeiten, die in passenden, auf Harzkuchen wohl isolirten Stativen befestigt, beliebig gehoben und gesenkt werden konnten.

Experimentirt wurde mit wohl isolirten Bunsen'schen Brennern und mit Spiritusflammen. Die Flammen der ersteren, aus einer Brenneröffnung von gewöhnlicher Weite kommend, erwiesen sich jedoch als zu flackernd und die Messungen daher zu unsicher. Es wurde deshalb aus einem 4 mm weiten Glasrohre ein ganz kleiner Bunsen'scher Brenner hergerichtet. Der obere Rand desselben war von einer Platinhülse umgeben, um die Flammenfärbung durch das sich allmählich erhitzende Glas zu vermeiden. War die eine Electrode („Basiselectrode“) (*B* Fig. 1) in den Fuss der Flamme eingetaucht, die andere in die Spitze [„Spitzenelectrode“ (*S*)], (Vgl. Fig. 1), so war bei der einen Stellung der Wippe, (*W*), der Fuss der Flamme abgeleitet, die Spitze isolirt, bei der anderen Stellung der Wippe fand das Umgekehrte statt.

§ 3. Längspolarisation der Flamme.

Hankel gibt an, dass, wenn man einen Platindraht in die Flammenspitze, einen in die Flammenbasis einführt, ein Galvanometer einen von oben nach unten verlaufenden electrischen Strom anzeige. Hieraus könnte man schliessen, dass die Flamme der Länge nach polarisirt sei.

Der entsprechende Versuch mit dem Electrometer liefert scheinbar dasselbe Resultat, nur sind dabei zwei sehr auffallende Punkte zu bemerken.

Der erste dieser Punkte ist folgender:

Trifft man die Anordnung des Versuches so, wie es in Fig. 1 angegeben, so zeigt sich die Spitze, entsprechend dem Hankel'schen Versuche meist negativ gegen die Basis; sehr häufig, und zwar scheinbar ohne äussere Veranlassung, findet aber auch das Umgekehrte statt.

Der zweite Punkt ist der, dass, wenn man das Metall, aus welchem die Flamme brennt, mit dem zur Erde abgeleiteten Quadranten verbindet, während man die isolirte Electrode in verschiedenen Höhen s über der Basis einführt, man es durch passende Verschiebung der isolirten Electrode innerhalb eines Querschnitts leicht dahin bringen kann, dass das Potential innerhalb der Flamme constant erscheint.

So bestimmte sich z. B. die electromotorische Kraft (E) für:

$$s = 1 \text{ mm} \quad \text{zu} \quad E = 104$$

$$s = 20 \text{ mm} \quad \text{„} \quad E = 104$$

$$s = 60 \text{ mm} \quad \text{„} \quad E = 94 \text{ (Draht in der äussersten Spitze.)}$$

Schliesslich könnte man als dritten bemerkenswerthen Punkt noch den hinzufügen, dass die electromotorische Kraft unabhängig von der Grösse der Flamme ist, d. h. also unabhängig von der Menge des verbrennenden Gases.

Dies erhellt aus folgendem Versuche:

Durch Regulirung des Gaszutrittes wurden über derselben Brenneröffnung drei Flammen von verschiedener Höhe h erzeugt und deren Spitzen durch ein reines Platinblech mit dem isolirten Quadrantenpaare verbunden. Es fand sich für:

$h = 20$	$h = 35$	$h = 70$
$E = 73,7$	$E = 75,0$	$E = 73,9$

mithin die electromotorische Kraft E unabhängig von der Höhe h der Flamme. Zwei spätere Versuchsreihen ergaben dasselbe Resultat. Die Anordnung der Electroden war hier die in Fig. 2a gegebene. Es fand sich für:

	I. Reihe	II. Reihe
$h = 20$	$E = 142,0$	$E = 213,2$
$h = 40$	$E = 145,0$	$E = 219,2$
$h = 70$	$E = 142,0$	$E = 216,0$

Der Grund, weswegen hier der Werth von E ein so bedeutend grösserer, wird sich später ergeben.

§. 4. Polarisation der Flamme im Querschnitt.

Wäre die Flamme der Länge nach polarisirt, so würden die Flächen gleichen Potentials gegeben sein durch Ebenen senkrecht zur Axe der Flamme. Bei der Untersuchung derartiger Querschnitte ergab sich das überraschende Resultat, dass zwar in dem Falle die Potentialdifferenz innerhalb eines und desselben Querschnittes gleich Null ist, dass die beiden seitlich eingeführten Platindrähte gleich tief in die Flamme eintauchen, dass aber bei geringer horizontaler Verschiebung der einen oder anderen Electrode oft eine Potentialdifferenz auftritt, die der durch die Verticalschiebung hervorgebrachten gleich kommt oder sie weit übertrifft. Das letztere findet allemal dann statt, wenn die eine der Electroden gar nicht mehr in die Flamme, sondern in die dieselbe umgebende heisse Luftschicht (AA' Fig. 1) eintaucht. Die die Flamme unmittelbar umhüllende Luftschicht spielt also bei dem electrischen Verhalten der Flamme eine wesentliche Rolle mit.

Um etwaige Fehler zu vermeiden, schien es daher geboten, die Electroden, so weit sie nicht in der Flamme befindlich waren, mit einer isolirenden Schicht zu überziehen, was durch Einschmelzen der Platindrähte in Glasröhrchen leicht bewerkstelligt werden konnte. Der aus dem Glase herausragende Draht war so lang, dass er von einem Flammensaume zum anderen reichte.

Stellte man nun zwei solcher Platinstäbchen in einem und demselben Querschnitt der Flamme einander gegenüber

und entfernte die eine derselben immer mehr von der anderen, so trat mit dem gänzlichen Entfernen derselben aus der Flamme eine ganz bedeutende Zunahme der electromotorischen Kraft auf; dieselbe stieg von 12 auf 192, und zwar war die in der heissen Luftschicht befindliche Electrode positiv.

Dementsprechend gibt eine Flamme das Maximum der Wirkung, wenn die Spitzenelectrode in den heissesten Theil derselben, die Basiselectrode in die empfindliche, heisse Luftschicht eingeführt ist, etwa so, wie es Fig. 2a schematisch darstellt.

Es sei noch bemerkt, dass bei dieser Versuchsanordnung eine Umkehr der Polarität der Flamme von uns nie beobachtet wurde, und dass alle Kohlenwasserstoffflammen das nämliche Verhalten zeigten.

§ 5. Ueber den Wechsel der Polarität der Flamme.

In § 3 wurde erwähnt, dass eine und dieselbe Flamme bald positiv, bald negativ erscheint. Da nun der in die äussere Luftschicht eingeführte Draht stark positiv electrisch wird, so ist klar, dass ungemein viel darauf ankommen wird, wie die Electroden in die Flamme eingeführt sind. Will man die Spitze der Flamme negativ electrisch haben, so muss die Spitzenelectrode ganz von der Flamme umspült sein; im anderen Falle kann, zumal wenn die der Basis ganz in die Flamme eintaucht, die electrische Erregung der umhüllenden Luftschicht überwiegen, und mithin die Flamme positiv erscheinen. Wenn diese Erklärungsweise die richtige ist, so muss man den Wechsel der Polarisation der Flamme künstlich hervorrufen können.

Aus den Versuchen mit Weingeistflammen heben wir folgenden hervor:

Die Stellung der Platinelectroden ist die in Fig. 2a, b, c, d, e gegebene. In Fig. 2a ist die Basiselectrode *B* in Luft ca. $\frac{1}{2}$ mm vom Flammensaum entfernt und wird nun aus dieser Lage allmählich so weit in die Flamme hineingeschoben, bis sie (Fig. 2c) beide Flammensäume berührt. Die gleiche Stellung hatte von vornherein die Spitzenelec-

trode *S*; alsdann wurde die Electrode *B* in dieser Lage gelassen und *S* allmählich aus der Flamme herausgerückt, bis sie sich (Fig. 2e) ganz in Luft befand.

Es ergaben sich nun folgende Ablenkungen:

Ruhelage der Electrometernadel: 511,0.		
Daniell = 100.		
Die Electroden befanden sich in der Stellung	Einstellung	Electrom. Kraft
<i>a</i>	439	+ 144
<i>b</i>	485	+ 52
<i>c</i>	510,5	+ 1,0
<i>d</i>	547,0	— 72,0
<i>e</i>	572,0	— 122,0

(Das vor *E* gesetzte Zeichen gibt den Sinn der electrischen Erregung der Electrode *B* an).

Oder in Worten:

So lange *B* ausserhalb der Flamme, ist sie positiv, *S* negativ. (Fig. 2a).

Ist *B* im Flammensaume, so nimmt die Ablenkung ab; *B* bleibt aber noch positiv; *S* negativ. (Fig. 2b).

Befinden sich *B* und *S* gleichmässig in die Flamme eingetaucht, so geht die Nadel auf die Ruhelage zurück. (Ruhelage: 511,0; Ablenkung: 510,5). Bei der Stellung Fig. 2c ist also $E = 0$.

Rückt man jetzt *S* in den Flammensaum, (Fig. 2d), so wird sie positiv, *B* negativ; die Polarität der Flamme ist also umgekehrt; und ist schliesslich *S* ganz ausserhalb der Flamme (Fig. 2e), so ist sie stark positiv, verhält sich mithin ganz so, wie Electrode *B* in der Anfangsstellung Fig. 2a.

Bei geeigneter Stellung der Electroden zeigt sich mithin die Flamme der Länge nach gar nicht polarisirt. Hiermit ist bewiesen, dass die Längspolarisation der Flamme nur eine scheinbare ist, hervorgerufen durch das ungleichmässige Eintauchen beider Electroden in die Flamme. Zugleich wird hierdurch auch der zweite Punkt, die Constanz des Potentialwerthes in der Flamme, erklärt.

Mit einer Gasflamme ist die Umkehr der Polarität ebenso zu zeigen, nur gelingt es nicht, die Electrometernadel ganz auf die Ruhelage zurückzubringen, ein kleiner \pm Ausschlag von 5 bis 10 Scalentheilen bleibt immer bestehen.

Eine Schwefelkohlenstoffflamme zeigt die Umkehr der Polarität in gleichem Maasse wie eine Spiritusflamme, was insofern von Interesse ist, als in einer solchen der chemische Vorgang ein grundverschiedener ist.

Sehen wir vor der Hand von einer Eigenelectricität der Flamme ganz ab, so könnten die besprochenen electrischen Erscheinungen wesentlich durch den Contact der Metalle mit der heissen Luft und den Flammengasen bedingt sein. Alsdann darf man erwarten, dass die electromotorische Kraft sowohl von der Natur der Metalle wie auch der verbrennenden Gase abhängt.

Eine Reihe sehr sorgfältig angestellter Versuche hat diese beiden Folgerungen aufs Entschiedenste bestätigt.

§ 6. Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Natur der Metalle.

Führt man eine Platinelectrode in die Basis der Flamme oder in die empfindliche Luftschicht ein, während man die Spitze der Flamme immer möglichst genau an derselben Stelle zur Erde ableitet, so erhält man wesentlich verschiedene Werthe, je nach der Natur des ableitenden Metalles. Die Stellung der Electroden war bei den in untenstehender Tabelle mitgetheilten Beobachtungsreihen die in Fig. 2a angegebene. *B* blieb ebenso wie die Flamme selber während der Dauer einer Versuchsreihe unverrückt stehen; die Spitzenelectrode *S* wurde dagegen der Reihe nach aus Drähten von Platin, Eisen, Kupfer und Aluminium gebildet. Experimentirt wurde mit der nichtleuchtenden Flamme des eingangs beschriebenen kleinen Bunsen'schen Brenners.

Tabelle I.

Electromotorische Kraft für $D = 100$.

Die Flammenspitze abgeleitet durch	Versuchsreihe			
	I	II	III	IV
Platin	49,6	116,0	157,2	188,4
Eisen	64,3	139,0	173,8	232,0
Kupfer	—	153,2	208,8	264,0
Aluminium	171,0	237,0	268,8	364,0

In allen vier Versuchsreihen zeigt sich die Flamme sehr stark electrisch bei Ableitung durch Aluminium, schwächer

bei Ableitung durch Kupfer, noch schwächer bei Anwendung von Eisen, und die kleinsten Werthe erhält man bei Ableitung durch Platin.

Tauchen beide Electroden in die Flamme ein, wie in Fig. 2 b, so ist das Resultat ein ganz analoges; ebenso, wenn man statt der nichtleuchtenden Gasflamme eine leuchtende Gasflamme oder eine Spiritusflamme in Anwendung bringt. Die Sonderstellung des Aluminiums auch bei derartiger Stellung der Electroden und bei Anwendung derartiger Flammen geht aus Tabelle II hervor.

Tabelle II.

Art der Flamme.	Spitze der Flamme abgeleitet durch		Stellung der Electroden wie
	Platin	Alumin.	
Gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner	74,2	149,2	in Fig. 2b
Leuchtende Gasflamme	49,6	112,2	in Fig. 2b
Spiritusflamme	160,0	278,0	in Fig. 2a

Die Basiselectrode wurde bei allen Versuchsreihen durch einen Platindraht gebildet.

Da die angewendeten Drähte nicht von gleicher Dicke waren, so machten wir noch eine Versuchsreihe mit drei genau gleich grossen Blechen aus Aluminium, Kupfer, Platin, die in die Spitzen einer reinen Alkoholflamme eingeführt wurden. In der Gasflamme tritt immer eine Schmelzung des Aluminiums ein, wodurch die Gestalt der Electrode verändert wird. Die hierin liegende etwaige Fehlerquelle fällt bei einer Spiritusflamme ebenfalls fort.

Die electromotorische Kraft der Flamme bestimmte sich, wenn ihre Spitze abgeleitet war:

durch das Platinblech . .	zu 120,1
durch das Kupferblech . .	„ 166,0
durch das Aluminiumblech	„ 301,5

Natrium und Magnesium sind noch negativer als Aluminium, wie aus den nachfolgenden Zahlen ersichtlich ist.

Flamme abgeleitet durch	Electrom. Kraft
Platindraht	119
Aluminiumdraht . . .	198
Magnesiumband . . .	221
Natrium	338

Die beiden letzten Metalle wurden in den unteren Theil der Flamme eingeführt, um ein Entzünden derselben zu verhindern. Das Natrium war ein bohnergrosses Stück mit blanker Schnittfläche.

Die Stellung aller zu den Versuchen benutzten Metalle zueinander ist durch folgende Zahlen charakterisirt:

Käufliche Drähte von:	{	Gold (unrein)	. . . 150
		Platin	
		Silber (unrein)	
	{	Eisen	170
		Kupfer	200
		Aluminium	300
		Magnesium	320
		Natrium	500
		Daniell'sches Element	= 100.

Somit ist ausser Frage gestellt, dass der electriche Zustand der Flamme wesentlich von der Natur des ableitenden Metalles abhängt; dass jedoch auch die Oberflächenbeschaffenheit der in Luft befindlichen Electrode eine wesentliche Rolle mitspielt, wurde durch folgende Versuche dargethan.

Benetzt man die in Luft befindliche isolirte Basiselectrode, während die Spitze der Flamme zur Erde abgeleitet ist, mit Wasser oder einer Salzlösung, so findet sofort eine Abnahme der electromotorischen Kraft statt, die namentlich bei Anwendung einer Chlorkaliumlösung eine sehr bedeutende ist.

Ein völlig reiner Platindraht, als Basiselectrode verwandt, ergab $E = 184$; als derselbe mit destillirtem Wasser befeuchtet wurde, sank momentan E auf 134, durchlief die Werthe 148, 160 und wurde schliesslich bei 170 constant. Dass der frühere Werth 184 nach dem Verdunsten des Wassers nicht wieder erreicht wurde, dürfte in der nicht völligen Reinheit des (käuflichen) destillirten Wassers seine Erklärung finden.

Noch auffallender war die Erscheinung bei Anwendung einer Chlorkaliumlösung. Hier fand ebenfalls eine momentane Abnahme der electromotorischen Kraft von 184 auf 74 statt, und als der Draht einmal flüchtig durch die Flamme gezogen war, sodass ihn die kleinen geschmolzenen Chlor-

kaliumpartikelchen bedeckten, sank sie gar bis auf 16. Durch kein Verschieben der Electrode war dieser Werth zu vergrössern, sodass diese grosse Abnahme nicht etwa in dem nicht zu vermeidenden Stellungswechsel der betreffenden Electrode ihren Grund hat.

Schliesslich sei noch eines hierher gehörigen Umstandes gedacht, nämlich dessen, dass frisch ausgeglühte Drähte, als Electroden in der Luftschicht benutzt, stets bedeutend grössere Werthe geben als solche, welche längere Zeit, etwa 10 Minuten, an der Luft gestanden haben; ein Verhalten, das selbst bei Platin nur in einer Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit seine Erklärung finden kann.

§ 7. Wiederholung der Versuche mit Flüssigkeitselectroden.

Um eine Berührung der Flammengase mit Metallen ganz zu vermeiden, wurden Flüssigkeitselectroden von der in Fig. 3 dargestellten Form verwandt. Der Druck der Flüssigkeitssäule in dem Glasrohr *R* sorgte dafür, dass aus der feinen Oeffnung *a* ein Tropfen herausgepresst wurde, der dann in die die Flamme umgebende Luft, und zwar möglichst nahe der Flammenbasis gebracht wurde. Um die Flamme eines ganz aus Glas construirten Bunsen'schen Brenners zur Erde abzuleiten, diente eine U-Röhre, deren einer Schenkel in der inneren Höhlung des Brenners heraufgeführt war. Beide Glaselectroden wurden mit destillirtem Wasser gefüllt, in welches reine Platindrähte (Pt) eintauchten. Verband man die beiden Wassersäulen in den Electroden direct miteinander, so betrug die durch die Ungleichartigkeit der Platinelectroden hervorgerufene electromotorische Kraft im Maximum 0,05 Daniell.

Bei allen Versuchen lud sich nun die in Luft befindliche Electrode in demselben Sinne wie eine Metallelectrode, sie wurde ebenfalls positiv. Die electromotorische Kraft war allerdings eine viel schwächere.

Die Mittelwerthe aus drei Versuchsreihen waren folgende:

$$E = 51 \qquad E = 51 \qquad E = 56,$$

während an derselben Flamme zwei Platinelectroden Werthe lieferten, die zwischen 150 und 180 lagen.

Eine ähnliche Reihe von Versuchen wurde mit einer Spiritusflamme durchgeführt, bei welcher ebenfalls alles Metall, das mit der Flamme direct in Berührung kommen könnte, vermieden war. Die Ableitung zur Erde geschah hier vermittelst eines in den Alkohol der Lampe eintauchenden Platinblechs, das durch einen Platindraht mit der Erdleitung in Verbindung gesetzt war. Ausser der in Fig. 3 dargestellten Electrode kam noch eine um einen Glasstab fest umgewickelte feuchte Schnur zur Anwendung.

Die electromotorische Kraft bestimmte sich dann für die:

Wasserelectrode in Luft $E = 24$,

Feuchte Schnur in Luft $E = 58$,

Für eine Platinelectrode $E = 99$.

Dass für letztere ebenfalls kleinere Werthe resultiren, als bei den früheren Versuchen, darf nicht auffallen, da bei dieser Versuchsanordnung ein zweites in die Flamme selbst eintauchendes Metall fehlt.

Eine directe Bestimmung der Combination Platin — Wasser — Alkohol — Platin lieferte im Maximum 11,6 für Daniell = 100, sodass also die beobachtete electromotorische Kraft hierdurch nicht hervorgerufen sein kann.

Bei Anwendung der feuchten Schnur hat man sich zu hüten, dass man sie nicht in tangentialer Richtung an die Flamme anlegt. Alsdann ragen leicht kleine Fäserchen in die Flamme selbst hinein, wodurch leicht eine Umkehr der Polarität der Flamme aus den früher erörterten Gründen hervorgerufen wird.

Dass die oben mitgetheilten Werthe so sehr viel kleinere sind, als bei Verwendung von Platinelectroden, könnte man sich auch dadurch erklären, dass die Ableitung zur Erde durch das destillirte Wasser oder den Alkohol eine doch immerhin sehr unvollkommene ist. Deshalb schien es geboten, das Verhalten einer Wasserelectrode einer Platinelectrode gegenüber zu prüfen. Leitet man die Spitze der Flamme durch einen Platindraht zur Erde ab, so ist die in Luft befindliche Wasserelectrode nur so lange positiv, als derselbe vollständig von der Flamme umhüllt ist. Rückt man ihn soweit aus der Flamme heraus, dass auch er sich

ganz in der heissen Luftschicht befindet, so kehrt sich die Polarität der Electroden um, der Platindraht ist positiv, die Wasserelectrode negativ. Bei einem derartigen Versuche stieg z. B. durch die Verrückung die electromotorische Kraft von -142 auf $+60$. (Das Vorzeichen bezieht sich auf die Metallélectrode.) Hieraus geht hervor, dass Metalle mit heisser Luft in Berührung stärker positiv werden, als Flüssigkeiten, dass aber immerhin Flüssigkeiten in Contact mit erhitzten Gasen ein den Metallen analoges Verhalten zeigen. Demnach darf daraus, dass Flammen sich auch bei Vermeidung aller Metalle electrisch zeigen, nicht direct auf eine Eigenelectricität der Flamme geschlossen werden.

Das ganz analoge Verhalten zwischen Metall- und Wasserelectroden tritt auch noch dadurch hervor, dass von wesentlichem Einfluss ist, was für ein Metall die Flamme zur Erde ableitet.

Wurde die Basiselectrode durch Wasser gebildet, die Spitze der Flamme dagegen durch verschiedene gleich grosse Metallbleche abgeleitet, so bestimmte sich bei Ableitung:

durch ein Platinblech . . E zu $73,6$,

„ „ Aluminiumblech E zu $176,8$.

Die electromotorische Kraft der Combination: Aluminium — Flamme — heisse Luft — Wasser — Platin ist also eine über noch einmal so grosse, als zwischen: Platin — Flamme — heisse Luft — Wasser — Platin, ganz entsprechend den früheren Versuchen mit zwei Metallelectroden.

§ 8. Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Natur der Flamme.

Da die electromotorische Kraft der Flamme von der Natur der in dieselbe eingeführten Metalle abhängt, so steht zu erwarten, dass, wenn man die Beschaffenheit der Flammengase ändert, auch eine Aenderung der electromotorischen Kraft eintreten muss. Eine solche Aenderung lässt sich z. B. dadurch leicht herbeiführen, dass man an einem wohl isolirten Metalldraht eine Sodaperle in die Flamme einführt. In der That tritt dann auch sofort eine Aenderung in der Stellung der Electrometernadel ein, nur ist bei Na der grosse

Uebelstand, dass binnen kurzer Zeit die ganze Atmosphäre des Zimmers so mit Natriumdampf geschwängert ist, dass die Flamme stark nach Natrium brennt, wodurch die Zuverlässigkeit der Resultate beeinflusst wird. Es wurde deshalb ein Salz gewählt, für welches die Flamme weniger empfindlich ist, nämlich Chlorkalium.

Zunächst wurde durch eine sorgfältige Versuchsreihe festgestellt, dass das Einführen eines isolirten, wohl gereinigten Platindrahtes in die Flamme die electromotorische Kraft nicht änderte. Es möge genügen, an dieser Stelle auf diesen Punkt hinzuweisen, da wir später noch einmal auf denselben zurückkommen werden.

Befinden sich die Electroden in der in Fig. 2a) angegebenen Stellung, und führt man an einem isolirten Platindrahte eine Chlorkaliumperle ein, so erhält die Nadel einen Stoss, welcher eine Vermehrung der electromotorischen Kraft anzeigt; schnell jedoch geht sie wieder zurück, und zwar weit unter den Werth der Ablenkung, der sich bei reiner Flamme ergeben hatte. Es fände demnach eine Abnahme der electromotorischen Kraft statt; dieselbe ist jedoch nur eine scheinbare. Nimmt man nämlich jetzt die Chlorkaliumperle aus der Flamme heraus, so nähert sich die Nadel der Ruhelage noch mehr. Dies deutet darauf hin, dass mit der in Luft befindlichen Electrode eine Veränderung vor sich gegangen sein muss. Auf derselben hat sich ein dünner Anflug von Chlorkalium gebildet, sodass der Platindraht, in die Flamme eingeführt, einen Moment nach Kalium brennt. Sobald die Flammenfärbung vorüber, gibt derselbe Draht, als Electrode in Luft benutzt, wieder die gewöhnlichen (meist etwas grösseren) Werthe.

Die scheinbare Abnahme der electromotorischen Kraft ist demnach bedingt durch das Ueberziehen der in Luft befindlichen Electrode mit Chlorkalium, entsprechend dem im § 6 angegebenen Versuche.

In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet:

E die electromotorische Kraft einer absolut reinen, nicht-leuchtenden Gasflamme.

E_k die electromotorische Kraft derselben Flamme, wenn eine Chlorkaliumperle eingeführt ist. E' die electromotorische Kraft der Flamme nach Entfernung der Chlorkaliumperle, aber bei mit $KaCl$ bedeckten Electroden B und S (Fig. 2a und e). Demnach stellt $E_k - E'$ die Zunahme der electromotorischen Kraft, die durch das Einführen des $KaCl$ hervorgebracht wird, dar.

Versuchsreihe	E	E_k	E'	$E_k - E'$	Stellung der Electroden wie in
I	150	60	26	34	Fig. 2a.
II	171	111	80	31	
III	182	142	30	112	Fig. 2c.
IV	174	132	75	57	

Dass die Werthe $E_k - E'$ so wenig Uebereinstimmung untereinander zeigen, liegt darin, dass es nicht möglich ist, zwei Versuchsreihen unter genau denselben Bedingungen anzustellen. Ausser von der Stellung der Electroden ist $E_k - E'$ auch noch in complicirter Weise davon abhängig, in welchen Theil der Flamme die Chlorkaliumperle eingeführt wird; immerhin aber beweisen die obigen Zahlen, dass durch das Verdampfen des Chlorkaliums in der Flamme eine Zunahme der electromotorischen Kraft herbeigeführt wird.

Dasselbe lässt sich auch bei Anwendung von Flüssigkeitselectroden constatiren.

Bei Anwendung verschiedener Flammen ergeben sich im Durchschnitt bei Einführung von Platinelectroden in der Stellung Fig. 2a für die electromotorischen Kräfte folgende Werthe:

Art der Flamme	E'
1) Bunsen'scher Brenner	180 bis 200
2) Leuchtende Gasflamme	180 „ 200
3) Stearinkerze	180 „ 200
4) Spiritusflamme	180 „ 200
5) Magnesiumflamme	20 „ 30
6) Schwefelkohlenstoffflamme	85 „ 100

Bei Magnesium sind die experimentellen Schwierigkeiten sehr gross. Es konnte hier nicht mit Sicherheit constatirt werden, ob die Luftelectrode positiv, was sonst bei allen Flammen der Fall war, oder negativ erregt wurde.

§ 9. Combination mehrerer Flammen.

Es sei noch erwähnt, dass man Flammen in genau derselben Weise mit einander combiniren kann, wie galvanische Elemente, indem man die Basis einer Flamme mit der Spitze der zweiten, die Basis dieser zweiten mit der Spitze der dritten und so fort durch Metalldrähte verbindet. Drei Bunsen'sche Brenner auf diese Weise mit einander durch Kupferdrähte verbunden, ergaben am Electrometer folgende Ablenkungen:

1 Brenner	80 Scalentheile	
2 „	156	„ (160)
3 „	245	„ (240)

Bei völliger Gleichheit der Brenner wären die in Klammern beigesetzten Zahlen zu erwarten gewesen.

Fünfundzwanzig Spiritusflammen auf diese Weise zu einer „Flammenbatterie“ vereinigt, erzeugten am Electrometer eine Ablenkung, die mit Spiegel und Scala nicht mehr zu messen war. Die Intensität des auftretenden Stromes ist jedenfalls wegen des grossen Widerstandes innerhalb der Flammen eine sehr kleine. Zur Prüfung des letzteren Punktes stand uns ein hinreichend empfindlicher Multiplicator nicht zu gebote.

§ 10. Zusammenfassung der Resultate.

Fassen wir die bisher gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich Folgendes:

1) Die Längspolarisation der Flamme ist nur eine scheinbare und wird durch das ungleichmässige Eintauchen der als Electroden dienenden Drähte hervorgerufen.

2) Die Flamme erscheint im Querschnitt stark electrisch polarisirt, und zwar zeigt sich die in der die Flamme unmittelbar umhüllenden Luftschicht befindliche Electrode stets positiv gegen die Electrode in der Flamme.

Mit Punkt 1) und 2) steht im Einklange, dass 3) die electromotorische Kraft unabhängig ist von der Grösse der Flamme.

4) Der Wechsel der Polarität der Flamme lässt sich durch passende Verschiebung der Electroden hervorrufen und findet ebenfalls in Punkt 1) und 2) seine Erklärung.

5) Die electromotorische Kraft der Flamme ist abhängig von der Natur der als Electroden benutzten Metalle und der Natur der verbrennenden Gase. Besonders stark electrisch zeigt sie sich, wenn Aluminium oder Magnesium als ableitendes Metall benutzt wird, besonders schwach, wenn die in Luft befindliche Electrode mit Salzen (Chlorkalium) bedeckt ist.

6) Bei Anwendung von Wasserelectroden und Ausschluss jeglichen Metalles erhält man ebenfalls unzweideutige electrische Wirkungen der Flamme, und zwar ist die in Luft befindliche Electrode ebenfalls positiv gegen die in der Flamme. Alle die obigen Sätze lassen sich, soweit es die Natur der Flüssigkeiten gestattet, mit solchen bestätigen.

7) Flammen lassen sich nach Art galvanischer Elemente hintereinander combiniren, man kann also eine Anzahl derselben zu einer „Flammenbatterie“ vereinigen.

§ 11. Thermoelectrisches Verhalten von Platindrähten, die durch eine heisse Luftschicht getrennt sind.¹⁾

Die bisher besprochenen Erscheinungen lassen sich sowohl aus der thermoelectrischen, wie electrolytischen Theorie ungezwungen erklären; jedoch kamen wir bald zu der Ueberzeugung, dass, solange das Experiment an der Flamme selber ausgeführt wurde, ein für die eine oder andere Theorie wirklich entscheidender Versuch nicht angestellt werden konnte, zumal wenn man eine von unseren Betrachtungen bisher ausgeschlossene Eigenelectricität der Flamme zur Erklärung der Erscheinungen mit zu Hülfe nahm. Es war daher nothwendig, die Sache von einer anderen Seite anzufassen und eine Methode aufzufinden, mit deren Hülfe man Metalldrähte von verschiedener Temperatur in heisser Luft befindlich auf ihr gegenseitiges electrisches Verhalten prüfen konnte. Selbstverständlich durfte hierbei die heisse Luft nicht von einer Flamme herrühren, also nicht mit Verbrennungsproducten gemischt sein.

1) Die hierbei auftretende electrische Erregung findet nur insoweit an dieser Stelle Berücksichtigung, als dieselbe unmittelbar mit der Electricität der Flamme zusammen hängt. Die allgemeine Behandlung dieser Erscheinung bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, wurde der in Fig. 4 schematisch dargestellte Apparat in Anwendung gebracht.

Es ist ab (Fig. 4) ein feiner zwischen zwei Kupferdrähten x und y ausgespannter Platindraht, der durch eine Batterie von zwei Bunsen'schen Elementen (B) ins Glühen versetzt werden konnte. Am Punkt u war derselbe und damit auch die Batterie zur Erde abgeleitet und mit dem einen Quadrantenpaare des Electrometers verbunden. Ein zweiter dünner Platindraht c war mit dem isolirten Quadrantenpaare des Electrometers in Verbindung und konnte dem Drahte ab beliebig genähert werden. Dieser bewegliche Draht wurde so gestellt, dass er dem Punkte u möglichst nahe war; trat alsdann durch das Glühen des Drahtes ab eine thermoelectrische Differenz auf, so musste sich diese am Electrometer kund thun.

Bei diesem Versuche ist jedoch einer Fehlerquelle zu gedenken. Da es unstatthaft und auch mit Genauigkeit unmöglich sein dürfte, den Draht c genau dem Punkte u gegenüber zu stellen, so könnte eine etwaige Potentialdifferenz auch daher rühren, dass, vermittelt durch die Leitungsfähigkeit der erhitzten Luft, die Potentialdifferenz der Punkte u und v auf dem ausgespannten, vom Strome durchflossenen Drahte ab gemessen würde. Um hiervon unabhängig zu sein, wurde in den Stromkreis eine Wippe W_1 eingeschaltet, welche gestattete, die Stromesrichtung im Drahte ab zu ändern. Ist bei der einen Stellung der Wippe der Werth des Potentials $+x$, so wird derselbe durch das Umlegen der Wippe in $-x$ übergeführt, d. h. der Sinn des Electrometerausschlages müsste je nach der Stellung der Wippe W_1 nach rechts oder links erfolgen.

Durch diesen hier erörterten Umstand wurde in der That eine kleine Correction nöthig. Nehmen wir an, der Draht c verhielte sich wie eine in die heisse Luftschicht einer Flamme eingeführte Platinelectrode, so können wir den Werth des Potentials auf denselben mit $+e$ bezeichnen. Zu diesem Werthe $+e$ wird sich der Potentialwerth im Punkte v je nach der Stellung der Wippe W_1 hinzuaddiren oder von

ihm subtrahiren. Bezeichnen wir die Ablenkungen des Electrometers, den beiden Lagen der Wippe entsprechend, mit s_1 und s_2 , so hat man:

$$e + x = s_1, \quad e - x = s_2, \quad \text{mithin: } e = \frac{s_1 + s_2}{2}.$$

Bringt man die Erdleitung nicht im Punkte u , sondern etwa im Punkte r an, so bleibt diese Methode ebenfalls noch anwendbar, nur ist hier häufig $x \geq e$, was für den Moment die Uebersichtlichkeit des Versuches leicht stört.

Es ergab sich nun, dass ein Platindraht c , der dem glühenden Drahte genähert wurde, sich stark positiv lud, sich mithin ganz so verhielt, wie die Basiselectrode der Flamme. Die Uebereinstimmung geht soweit, dass selbst die Werthe der electromotorischen Kraft innerhalb derselben Grenzen liegen. Ja die Analogie zwischen beiden Erscheinungen ist noch grösser, denn fast alle die für die Flamme angegebenen Versuche lassen sich mit einem solchen glühenden Drahte wiederholen.

Die electromotorische Kraft zeigt sich, ausser von der Entfernung des Drahtes c vom Drahte ab , abhängig von:

1. dem Glühzustande des Drahtes ab .
2. der Oberflächenbeschaffenheit des Drahtes c .

Die Richtigkeit der Sätze geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor, in welcher die Zahlen der Uebersichtlichkeit wegen auf gleiche Empfindlichkeit des Electrometers reducirt worden sind. (Doppelausschlag des Daniell gleich 100).

Tabelle III.

I. Versuchsreihe. ($x \geq e$).Ableitung zur Erde im Punkte r . (Fig. 4).

$x + e$	$x - e$	e	Stellung des Drahtes c
+ 151,0	- 10,0	161,0	$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{ mm über } ab \\ \text{(Fig. 4).} \end{array} \right\}$
+ 150,6	- 16,1	166,0	
+ 169,5	+ 6,0	163,5	
+ 155,0	- 3,0	158,0	$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{ mm seitlich} \\ \text{von } ab \end{array} \right\}$
+ 163,9	+ 0,8	163,1	

Brachte man den Draht c einen halben Millimeter unter Draht ab , so war die Einstellung des Electrometers keine constante. Im Maximum ergeben sich folgende Werthe:

$x + e$	$x - e$	e
129	— 9	138

II. Versuchsreihe. ($e > x$).Ableitung zur Erde im Punkte u .Abhängigkeit vom Glühzustande des Drahtes ab .

Glühzustand des Drahtes ab	$e + x$	$e - x$	e
schwachroth	54	42	96
hellroth	86	83	169
weissglühend	74	42	116

Aus der letzten Versuchsreihe ist hervorzuheben, dass bei derselben Stellung des Drahtes c ($\frac{1}{2}$ mm über ab) bei heller Weissgluth der Werth von e kleiner ist, als bei heller Rothgluth, ein sehr auffälliger, aber durch mehrfache Controlversuche bestätigter Umstand.

Ueberzieht man den Draht c mit einer Schicht Chloralkalium, so sinkt die electromotorische Kraft bedeutend. Bei einem Versuche sank sie z. B. von 188 auf 34.

Es wurde nun der Draht c durch eine Wasserelectrode (Fig. 3) oder eine feuchte Schnur ersetzt. Die Versuche ergaben ganz unzweifelhaft, dass auch Flüssigkeiten, von glühendem Platin durch eine heisse Luftschicht getrennt, electricisch erregt werden, nur ist diese Erregung, gerade wie bei der Flamme, eine viel geringere.

Es ergab sich, wenn:

	$e + x$	$e - x$	e
c eine Platinelectrode . .	85	84	169
c eine Wasserelectrode . .	26	15	41
c eine feuchte Schnur war	26	24	50

Demnach darf daraus, dass Flammen selbst bei Vermeidung jeglicher Berührung mit Metallen sich deutlich electricisch zeigen, nicht ohne weiteres auf eine Eigenelectricität derselben geschlossen werden.

Es sei noch bemerkt, dass sowohl bei Anwendung der feuchten Schnur, als auch der Wasserelectrode, vor den definitiven Versuchen bestimmt wurde, wie gross bei directer Verbindung durch Wasser die Potentialdifferenz zwischen ab und den mit der Flüssigkeit der Electroden in Berührung stehenden Drahte war. Der Ausschlag der Electrometernadel betrug für dieselbe nur wenige Scalentheile, sodass also eine Fehlerquelle hieraus nicht entspringen konnte.

Die hier besprochenen Erscheinungen, die unseres Wissens nicht bisher beobachtet wurden, stehen offenbar mit einem von Edlund¹⁾ angegebenen Versuche in engstem Zusammenhange, nämlich mit dem, dass, wenn man die glühenden Kohlenspitzen der electrischen Lampe unmittelbar nach dem Verlöschen des Flammenbogens durch einen Multiplikator verbindet, ein starker thermoelectrischer Strom angezeigt wird. Auch geht aus den mitgetheilten Versuchen hervor, dass, wenn die Kohlenspitzen im Flammenbogen in verschiedenem Glühzustande sind, (die positive ist bekanntlich die heissere, diese Bedingung ist mithin erfüllt) eine electromotorische Gegenkraft entstehen muss, deren Grösse wesentlich von der Natur der Leiter, zwischen denen der Flammenbogen übergeht, abhängig ist; eine Folgerung, die bereits von Edlund bestätigt worden ist.

Die positive Electrode, als die heissere, muss sich wie der glühende Draht in unserem Versuche verhalten, d. h. thermoelectrisch negativ, die kältere negative dagegen thermoelectrisch positiv erregt werden, womit der Nachweis der entstehenden electromotorischen Gegenkraft gegeben ist.

§ 12. Abhängigkeit der Flammenelectricität vom Glühzustand der Electroden.

Nachdem wir so nachgewiesen, dass Platindrähte sowohl, wie auch Wasserelectroden im Contact mit heisser Luft electrisch erregt werden, kehren wir zu der Electricität der Flamme zurück.

Die im vorigen Paragraph erörterte Methode gestattet auch, die electromotorische Kraft des Elementes: „glühendes Platin — heisse Luft — Flammengase — glühendes Platin“, zu bestimmen, wenn man den Draht *ab* in die heisse Luftschicht, den Draht *c* in die Spitze der Flamme einführt.

So lange Draht *ab* (Fig. 4) nicht glüht, ist er positiv gegen den Draht *c* in der Flamme, so bald er aber ins Glühen versetzt wird, addirt sich zu dem positiven Potentialwerthe ein negativer hinzu, mithin muss die Potentialdifferenz

1) Edlund, Pogg. Ann. **131**. p. 586. 1850. und **133**. p. 353. 1851.

zwischen den beiden Electroden eine Abnahme erfahren. Diese Folgerung bestätigte der Versuch vollkommen.

Im Folgenden bedeutet E die electromotorische Kraft der Flamme, wenn c glüht, Draht ab nicht, und e die electromotorische Kraft der Flamme, wenn beide Drähte glühen. Es müsste $e = E$ sein, wenn das Glühen des Drahtes ab ohne Einfluss wäre, es ergab sich jedoch:

I. Versuchsreihe.		II. Versuchsreihe.	
E	e	E	e
254	148	134	47
246	147	122	50
216	116	114	37

mithin stets eine bedeutende Abnahme der electromotorischen Kraft.

Die Verschiedenheit der vertical unter einander stehenden Zahlen rührt daher, dass für jede neue Bestimmung der Draht ab in eine etwas andere Lage zum Flammensaume gebracht wurde.

Ein Versuch, der ebenfalls die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft vom Glühzustande der Electroden beweist, der jedoch nicht so einwurfsfrei, wie der obige ist, ist folgender.

Die Electrode S (Fig. 2a) wurde durch einen Platintiegel ersetzt und die electromotorische Kraft E bestimmt. Als dann wurde in den rothglühenden Tiegel Wasser eingeführt, und sobald dasselbe siedete, die Grösse E wiederum gemessen. War dasselbe ganz verdampft, und der Tiegel wieder rothglühend, so wurde zur Controle der erste Versuch nochmals wiederholt. Es war hierbei die Wippe W Fig. 1 so gestellt, dass der Platintiegel zur Erde abgeleitet war. Eine grosse Reihe von Versuchen lieferte stets dasselbe Resultat, nämlich eine bedeutende Abnahme der electromotorischen Kraft mit Abnahme der Temperatur des Tiegels.

Es war z. B.:

- | | |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1) die electrom. Kraft bei rothglühendem Tiegel | $E = 216$ |
| " " " " dem Tiegel von 100° | $E = 152$ |
| " " " " rothglühendem Tiegel (Controlvers.) | $E = 213$ |
| 2) die electrom. Kraft bei rothglühendem Tiegel | $E = 196$ |
| " " " " dem Tiegel von 100° | $E = 118$ |
| " " " " rothglühendem Tiegel (Controlvers.) | $E = 197$ |

Diese Versuche scheinen ohne die Bestätigung des vorigen Versuchs, uns deshalb nicht massgebend zu sein, weil durch das Verdunsten des Wassers und durch das Beschlagen des Tiegels mit Wasser an der Aussenseite eventuell eine Aenderung E herbeigeführt werden könnte. Aus dem ersteren Versuche geht jedoch schon hervor, dass die electromotorische Kraft um so grösser wird, je grösser die Temperaturdifferenz zwischen der Electrode in der Flamme und der in Luft ist.

§ 13. Thermoelectrisches Verhalten von Metalldrähten
innerhalb einer Flamme.

Mit den in den letzten Paragraphen angeführten fundamentalen Versuchen steht im Widerspruch, dass trotz grosser Temperaturdifferenzen keine thermoelectrische Erregung stattfindet, sobald beide Electroden gleichmässig in die Flamme eintauchen. Bei der in Fig. 2c angegebenen Stellung der Electroden gelingt es leicht, die Electrode B so zu stellen, dass dieselbe nicht glüht, während S in heller Weissgluth befindlich ist; trotzdem sind die auftretenden electrischen Kräfte sehr gering, wie folgender Versuch zeigt:

Electrode S (Fig. 2c) weissglühend. Basiselectrode B :

In der Flamme. (Fig. 2c):	In Luft. (Fig. 2a):
dunkel . . $E' = + 4$	
rothglühend $E' = + 3$	$E = + 150$
weissglühend $E' = - 6$	

Das vorgesetzte Zeichen bezieht sich auf die Electrode B .

Auch wenn sich die Electroden innerhalb eines Querschnittes der Flamme befinden und dabei vollständig in dieselbe eintauchen, ist trotz grosser Temperaturdifferenzen die electromotorische Kraft sehr klein. Brachte man die Drähte ab und c (Fig. 4) in den kältesten (tiefsten) Theil einer Alkoholfamme, so bestimmte sich E zu 23. Durch passende Verschiebung des Drahtes c liess sich dieselbe auf 6 reduciren, trotzdem Draht c nicht glühte, ab dagegen durch einen electrischen Strom in helle Weissgluth versetzt wurde. Der Grund für dieses auffallende Verhalten scheint darin zu liegen, dass die gegen die heisse Luft relativ gut leitenden Flammengase ein Zustandekommen der electrischen

Differenz verhindern. Dies dürfte auch darin seine Bestätigung finden, dass bei den Versuchen mit Drähten in Luft das Maximum gefunden wird, wenn der Draht *ab* in heller Rothgluth befindlich ist. Weissglühende Drähte liefern bei der gleichen Stellung der Electroden stets kleinere Werthe für die electromotorische Kraft, wie bereits früher erwähnt, was unseres Erachtens nur darin seine Erklärung finden kann, dass die Leitungsfähigkeit der umgebenden Luft durch die starke Erhitzung so erhöht wird, dass sie gleichsam eine Nebenschliessung bildet.

§ 14. Fälle, in welchen die thermoelectrische Erregung die electrolytische überwiegt und umgekehrt.

Die zuletzt erörterte Anschauungsweise erklärt auch sehr ungezwungen den in § 4 erwähnten Versuch, dass die electromotorische Kraft so bedeutend von 12 auf 190 steigt, sobald die Electrode *B* (Fig 2a) ganz aus der Flamme entfernt wird. In dem Momente, wo dies geschieht, wird die durch die Flamme gebildete Nebenschliessung aufgehoben, und die dem Temperaturunterschiede der Electroden entsprechende thermoelectrische Kraft tritt voll in Wirkung.

Will man diese Erklärungsweise nicht als die richtige anerkennen, so könnte es zweifelhaft erscheinen, ob nicht bei der Flamme die thermoelectrische Erregung ganz fortfällt und die electrolytische ausschliesslich das electrische Verhalten der Flamme bedingt.

Sprechen hiergegen schon die im § 12 mitgetheilten Versuche, so lassen sich auch noch einige andere anstellen, welche ohne die Annahme einer thermoelectrischen Erregung schwer zu erklären sein dürften. Diese sind folgende:

Leitet man die Spitze der Flamme durch einen Platintiegel zur Erde ab und bringt unterhalb desselben in den äussersten Saum der Flamme einen feinen, hell weissglühenden Platindraht, so zeigt derselbe freie positive Electricität. Nach den früheren Versuchen müsste aber ein weissglühender Draht gegen den rothglühenden Tiegel negativ geladen erscheinen.

In diesem Falle überwiegt also die electrolytische Er-

regung die thermoelectrische. Sorgt man jedoch nun dafür, dass die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Electroden noch grösser wird, was durch Abkühlen des Platintiegels durch Wasser leicht geschehen kann, so kehrt sich die Polarität der Flamme um; der weissglühende Platindraht ist jetzt mithin negativ, wie es die thermoelectrische Theorie verlangt.

Bei einem derartigen Versuche ergeben sich folgende Werthe:

- | | | |
|--------------------------------------|---|-------------|
| 1) Tiegel rothglühend . . . (-) | } | $E = + 20$ |
| Platindraht weissglühend . . (+) | | |
| 2) Tiegel abgekühlt durch H_2O (+) | } | $E = - 32.$ |
| Platindraht wie oben . . . (-) | | |

Die Werthe von E sind bedeutend kleinere, weil bei diesem Versuche beide Electroden in der Flamme befindlich sind. Zugleich erscheint der Raum der Flamme negativ gegen den Kern der Flamme; ein Verhalten, was unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht beobachtet werden kann.

Es lässt sich ferner auch nachweisen, dass ein hellweissglühender Platindraht in Luft negativ ist gegen einen nichtglühenden in der Flamme. Wurde Draht ab (Fig. 4) ca. 3 mm vom Flammensaume entfernt ausgespannt und c so in den Fuss der Flamme eingeführt, dass er ganz von Flammgasen umgeben war, dabei aber nicht glühte, so kehrte sich ebenfalls die Polarität der Flamme um, sobald ab durch den Strom in helle Weissgluth versetzt wurde. Die electromotorische Kraft bei dunklem Drahte ab betrug ca. 1 Daniell, bei weissglühendem ca. 0,17 bis 0,2 Daniell, dabei erfolgte die Ablenkung aber nach der entgegengesetzten Richtung, wie vorher. In diesem Falle überwiegt also die thermoelectrische Erregung wiederum die electrolytische.

Aus diesen und den gesammten früher mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass wir weder mit der Annahme einer ausschliesslich thermoelectrischen Erregung, noch einer ausschliesslich electrolytischen Erregung das electrische Verhalten der Flamme erklären können, sondern dass wir nothgedrungen beide Punkte als zusammenwirkend und den gesammten electrischen Zustand der Flamme bedingend ansehen müssen.

§ 15. Ueber die Eigenelectricität der Flamme.

Denken wir uns in die Flamme und die dieselbe umhüllende Luftschicht zwei Platinelectroden eingeführt, so entsteht der obigen Auffassung gemäss ein thermoelectrisches-electrolytisches Element der Zusammensetzung:

Kaltes Platin | Heisse Luft + Heisse Luft | Flammengase +
Flammengase | glühendes Platin.

Fassen wir die einzelnen Glieder dieser Combination ins Auge, so ist durch die Versuche nachgewiesen, dass zwischen kaltem Platin, heisser Luft einerseits und glühendem Platin, Flammengasen andererseits eine electriche Erregung stattfindet; dagegen ist die Frage noch unentschieden, ob zwischen der heissen Luft und den Flammengasen eine electriche Differenz besteht, auch ohne dass Drähte oder Flüssigkeiten mit den betreffenden Gasen in Berührung sind. Diese Frage ist identisch mit der, ob der Flamme eine Eigenelectricität zukomme oder nicht.

Um auch diesen Punkt zur Entscheidung zu bringen, seien hier noch einige Versuche angeführt, welche entschieden gegen eine Eigenelectricität der Flamme sprechen.

Wollte man annehmen, dass der die Flamme umhüllenden Luftschicht AA' (Fig. 1) durch den Verbrennungsprocess oder durch blossen Contact ein gewisses Quantum positiver Electricität zugeführt würde, so müsste, selbst wenn man die schlechte Leitungsfähigkeit der beiden in Frage kommenden Gasschichten mit berücksichtigt, doch wenigstens eine theilweise Ausgleichung der Electricitäten stattfinden, so bald man einen oder mehrere wohl isolirte Metalldrähte quer durch die Flamme hindurch führt. Die zwischen den Electroden S und B (Fig. 1) bestehende Potentialdifferenz wird aber dadurch gar nicht oder doch nur sehr unbedeutend geändert. Es sei E die electromotorische Kraft ohne Querdraht,

E_D „ „ „ mit „ (Platin).

Bei einer Versuchsreihe ergab sich:

E	= 169,0	164,8	168,4	Mittel 167,4,
E_D	= 162,0	161,2	—	Mittel 161,6,

mithin eine kleine Abnahme von ca. $3\frac{0}{10}$.

Bei einer zweiten, als zwei sehr sorgfältig gereinigte und wohl isolirte Platindrähte quer durch die Flamme geführt wurden:

	E	E_D	$E - E_D$
Versuch I	168,5	168,0	+ 0,5
„ II	158,4	158,9	- 0,5
„ III	182,0	182,0	0,0

Jede der hier mitgetheilten Zahlen ist das Mittel aus fünf Ablesungen, und von Versuch zu Versuch wurde die Stellung der Electroden etwas geändert, daher wieder die Verschiedenheit der vertical unter einander stehenden Zahlen. Durch das Einführen der Querdrähte findet also ein theilweiser Ausgleich der Electricität nicht statt.

Ferner spricht gegen die Eigenelectricität der Flamme, dass, wenn man möglichst gleichartige Platindrähte, die sich auch in nahezu demselben Glühzustande befinden, als Electroden benutzt, die electromotorische Kraft der Flamme auf ein Minimum zurücksinkt. Die electromotorische Kraft der Combination:

Weissglühendes Platin | heisse Luft + heisse Luft
| Flammengase + Flammengase | weissglühendes Platin
bestimmte sich zu 0,0013 Daniell, ein Werth, der innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt, mithin gleich Null zu setzen ist. Bei dieser Bestimmung musste natürlich die in § 11 erörterte Methode angewandt werden.

Für e ergaben sich folgende Werthe:

$$\left. \begin{array}{lll} e + x & e - x & e \\ + 9,5 & - 9,0 & + 0,5 \\ - 1,7 & - 0,2 & - 1,9 \\ + 7,3 & - 5,5 & + 1,8 \end{array} \right\} \text{Daniell} = 100$$

mithin: $e = 0,0013$ Daniell. Demnach ist die electromotorische Kraft des Gliedes:

Heisse Luft | Flammengase = 0 zu setzen,

mithin von einer Eigenelectricität der Flamme abzusehen.

Der gewichtigste Umstand, der gegen eine Eigenelectricität der Flamme spricht, dürfte aber der sein, dass mit einer Umkehr des Verbrennungsprocesses nicht auch die Umkehr der Polarität der Flamme verbunden ist.

Eine Flamme von brennender Luft in einer Atmosphäre von Leuchtgas zeigt dieselbe Polarität, wie brennendes Leuchtgas in Luft.

Ein in brennender Luft befindlicher glühender Platindraht war stark negativ electrisch gegen das Metall (Kupfer), aus welchem die Flamme brannte, und als ein zweiter in die empfindliche Schicht derselben eingeführt wurde, so lud sich dieser stark positiv, mithin ganz so, wie die Basiselectrode einer gewöhnlichen Flamme.

Die näheren Einzelheiten dieses Versuches waren folgende:

Zunächst wurde die electromotorische Kraft einer gewöhnlichen aus einer mit einem kupfernen Aufsatz versehenen Glasröhre brennenden Leuchtgasflamme bei einer bestimmten Stellung der Electroden (Fig. 2a) gemessen. Alsdann wurde ein Luftstrom durch die Röhre geleitet, dieselbe in einen mit Leuchtgas erfüllten Raum gebracht und der Luftstrom durch den Funken eines Inductionsapparates entzündet. Eine Fehlerquelle entstand hierdurch, wie wir uns durch viele Vorversuche überzeugten, nicht, da beide Electroden, bevor die Flamme brannte, mit einander metallisch verbunden und zur Erde abgeleitet waren.

Da die Gestalt der kleinen bläulichen Flamme eine ganz andere war, als die einer Gasflamme in Luft, so war es nöthig, die Basiselectrode etwas zu verschieben, um eine analoge Stellung, wie beim ersten Versuche zu erzielen.

Für die electromotorische Kraft der:

Gasflamme in Luft fand sich $E = 148$

Luftflamme in Gas $E = 152$.

In beiden Fällen war der glühende Draht negativ, der nicht glühende positiv, mithin die scheinbare Polarität der Flamme dieselbe.

Schliesslich sei noch eines bemerkenswerthen Umstandes gedacht.

Die Polarität der Luftflamme erscheint nämlich in dem Falle umgekehrt, dass die Flammenelectrode sich in dem tiefsten, daher auch kältesten Theile befindet und nicht glüht. Im § 13 hatten wir gesehen, dass bei einer analogen Stellung

der Electroden in einer gewöhnlichen Flamme der dunkle in der Flamme befindliche Draht immer noch negativ war gegen einen in heisser Luft befindlichen. Dort hatten wir die Combination:

Platin, heisses Gas, heisse Luft, Platin;
bei der Luftflamme haben wir jedoch:

Platin, heisse Luft, heisses Gas, Platin,
mithin dieselben Elemente in umgekehrter Reihenfolge, woraus die Umkehr der Polarität der Flamme von selbst folgt.

§ 16. Theorie und Folgerungen.

Auf Grund der mitgetheilten Versuche lässt sich nun über die Electricität der Flamme folgende Theorie aufstellen.

Durch den Verbrennungsprocess an sich wird freie Electricität innerhalb der Flamme nicht erzeugt; dagegen haben die Flammengase und die die Flamme unmittelbar umhüllende Luftschicht die Eigenschaft, im Contact mit Metallen oder Flüssigkeiten dieselben ähnlich wie ein Electrolyt zu erregen. Zu dieser electrolytischen Erregung kommt noch eine durch den Glühzustand der Electroden bedingte thermoelectrische hinzu. Alsdann ist die Grösse und Art der electrischen Erregung:

- 1) unabhängig von der Grösse der Flamme;
- 2) abhängig von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit der Electroden;
- 3) abhängig von der Natur der verbrennenden Gase;
- 4) abhängig von dem Glühzustande der Electroden.

Diese Folgerungen sind durch vielfache Versuche bestätigt und keiner aufgefunden, welcher ihnen widerspräche.

Den Ausschlag zu Gunsten dieser Theorie gab die Thatsache, dass glühende und kalte Metalldrähte, die bei Ausschluss verbrennender Gase nur durch erhitzte Luft getrennt waren, eine electrische Differenz zeigten. Auch hier ist letztere von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit der angewandten Electroden und ihrem Glühzustande abhängig. Zu starke Erhitzung der Drähte und damit auch der trennenden Luftschicht erwies sich der Entwicklung freier electrischer Spannung nicht günstig, ein Umstand, der vermuthlich in der Ver-

mehrung des Leitungsvermögens jener Trennungsschicht seinen Grund hat. In übereinstimmender Weise geben in die Flamme eingeführte Metalldrähte, so lange sie beide von den relativ gut leitenden Verbrennungsgasen umspült werden, niemals das Maximum der Potentialdifferenz, es tritt dasselbe vielmehr erst dann ein, wenn der eine der Drähte nur die äussere, mit sehr hohem Widerstand ausgestattete Luftschicht der Flamme berührt.

Auch das Auftreten einer thermoelectrischen Gegenkraft innerhalb des galvanischen Flammenbogens findet in der obigen Theorie ungezwungen seine Erklärung.

Die eingangs aufgeworfenen Fragen sind demnach dahin zu beantworten, dass Hankel's Theorie mit dem Experimente nicht im Einklange ist, und dass man die von Buff und Matteucci angenommenen Erregungsarten als gleichzeitig die scheinbare Electricität der Flamme bedingende anzusehen hat.

Wolfenbüttel, im Februar 1882.

II. *Ueber Doppelbrechung bei Glas und Schwefelkohlenstoff, hervorgerufen durch electriche Influenz; von H. Brongersma.*

(Hierzu Taf. III Fig. 5a—h.)

I.

Die von Kerr¹⁾ zuerst beobachteten und in seinen Abhandlungen unter dem Titel: „A new relation between electricity and light“ beschriebenen Phänomene habe ich einer neuen Prüfung unterworfen. Die Wichtigkeit des Gegenstandes und das Misslingen der Versuche verschiedener Physiker, die Versuche von Kerr, insoweit dieselben sich auf feste Körper bezogen, zu wiederholen, veranlassten mich zu dieser Untersuchung.

1) Kerr, Phil. Mag. (4) 50. p. 337. 1875.

Die Bereitwilligkeit der Herren Directoren der „Teyler's Stichting“ hier, welche mir ein Zimmer und die nöthigen Instrumente zur Verfügung stellten, machte es mir möglich, diese Arbeit auszuführen, welche, wie ich hoffe, ergeben hat, dass der Zweifel an der Richtigkeit der Resultate Kerr's nicht begründet ist.

Wenn ich mich nicht irre, hat Gordon zuerst die Versuche Kerr's wiederholt, und zwar, trotz aller Sorgfalt, mit negativem Resultate.¹⁾ In einem später erschienenen Werke²⁾ kommt er darauf zurück. Nachdem er die Phänomene beschrieben, welche er einmal beobachtet hatte, während das Glas vom Funken durchbohrt wurde, sagt er: „A fresh glassplate was at once drilled, in hopes of repeating the experiment in the lecture next day, but, owing to sparks springing round we did not succeed in perforating the glass, and therefore saw only the faint return of light described by Dr. Kerr. Die von mir besonders betonten Wörter machen es einigermassen zweifelhaft, ob das Phänomen, wie es Gordon gesehen, nicht Nebenursachen zugeschrieben werden müsse. Ich habe gefunden, dass ein Stück gewöhnliches Spiegelglas nur dadurch doppeltbrechend wird, dass der electrische Funke in der Nähe desselben überspringt, oder auch, wenn man einen erwärmten Metalldraht in die Nähe der Platte bringt.

Auch Mackenzie³⁾ gelang es nicht, das Kerr'sche Phänomen zu erhalten. Er meinte, es wäre nur durch Wärme verursacht worden.

Eine Untersuchung von Röntgen⁴⁾ ergab ebenfalls negative Resultate. Auch er glaubt, dass bei jenen Versuchen irgend welche nebensächliche Einflüsse thätig gewesen wären.

In einer ausführlichen Abhandlung⁵⁾ behandelt Quincke

1) Gordon, Phil. Mag. (5) 2. p. 203. 1876.

2) A Physical Treatise in Electricity and Magnetism by J. E. H. Gordon. 2. p. 247.

3) Mackenzie, Wied. Ann. 2. p. 356. 1877.

4) Röntgen, Wied. Ann. 10. p. 77. 1880.

5) Quincke, Wied. Ann. 10. p. 537. 1880.

auch mit kurzen Worten diesen Theil der Kerr'schen Untersuchung. Er sagt: „In der That zeigen Spiegelglas und Schwefelkohlenstoff nach den Beobachtungen von Dr. Kerr entgegengesetzte electriche Doppelbrechung. Ich fand bei meinen Versuchen dies auch für Flintglas und Schwefelkohlenstoff bestätigt.“ Nach den vielen negativen Resultaten, welche andere erzielten, ist es zu bedauern, dass Quincke seine Untersuchungsmethode beim Glase wie in den anderen Theilen seiner Untersuchung nicht ausführlich beschrieben hat.

Schliesslich ist es auch Grunmach¹⁾ nicht gelungen, das Phänomen zu beobachten.

Hiernach glaube ich, meine eigenen Resultate den Physikern mittheilen zu müssen, um so mehr, da nach denselben auch Kerr diese Phänomene nicht in ihrem ganzen Umfange gesehen hat.

In ein Stück gewöhnlichen Spiegelglases, 14 cm hoch, 6 cm breit und ungefähr 1 cm dick wurden zwei Löcher von ungefähr 3 mm Durchmesser parallel der grössten Seitenfläche conaxial gebohrt, sodass ihre Enden 5 mm voneinander entfernt blieben. In jede dieser Oeffnungen wurde ein kleines Quantum Quecksilber gebracht und dann darin dünn ausgezogene Glasröhren mit einem Gemisch von Schellack und Wachs befestigt, durch welche 15 mm lange kupferne Stäbchen bis in das Quecksilber geführt wurden. Darauf wurden dieselben bis auf ihre Enden und ein Theil der Glasplatten mit obengenanntem Gemische dick bestrichen. Uebrigens war die Platte gefirnisst, ausser an den beiden Stellen, welche das Gesichtsfeld begrenzten.

Viel Sorgfalt war dabei nöthig, um das Erzielen einer genügenden Potentialdifferenz zu ermöglichen. Verschiedene mal musste die Untersuchung unterbrochen werden, theils weil die Isolation nicht hinreichend war, theils weil die Platte vom electriche Funken durchbohrt wurde.

1) Grunmach, Wied. Ann. 14. p. 110. 1881.

Die Glasplatte wurde in der Mitte zwischen zwei grossen Nicols von 15, resp. 11 mm Durchmesser aufgestellt, sodass die Lichtstrahlen senkrecht einfielen, und der Raum zwischen den Stäbchen oder Electroden die Mitte des Gesichtsfeldes einnahm. Das Licht einer Albocarbon-Lampe, welche in eine Art Duboscq-Laterne gestellt wurde, fiel, bevor es durch das polarisirende Nicol ging, auf eine Linse, so dass das reelle Bild der runden Oeffnung der Laterne mit dem Centrum der Platte zusammenfiel. Hiernach wurde mit Hülfe einer zweiten Linse, welche vor das analysirende Nicol aufgestellt war, durch das Auge ein vergrössertes Bild beobachtet. Es ergab sich bald, dass durch diese Veränderung die Methode verbessert war. Die electricische Ladung wurde erzielt durch eine Holtz'sche Maschine, mit deren Conductoren die Kupferstäbchen leitend verbunden waren.

Beim ersten Versuche machten die Polarisations Ebenen der gekreuzten Nicols Winkel von 45° mit dem Horizonte (1. Lage). Ohne Glasplatte befand sich inmitten des Gesichtsfeldes ein dunkler Fleck; die Ränder des Feldes waren nicht vollkommen dunkel. Beim Einschieben derselben zeigten sich, hauptsächlich infolge des Bohrens, Erscheinungen von Doppelbrechung, wie in Fig. 5c.

Bald nachdem die Holtz'sche Maschine in Wirkung gebracht wurde, änderte sich das Gesichtsfeld, zuerst trennte sich der dunkle Theil zwischen den Electroden in zwei Theile, und begannen sich zwei dunkle Schwänze zu zeigen, welche die beiden Electroden, unten sowohl als oben, mit einander verbanden, sodass ein stark erleuchteter Raum von elliptischer Gestalt zwischen ihnen übrig blieb. Nach und nach wichen diese Schwänze bei der einen Electrode auseinander, die elliptische Form näherte sich mehr der einer Parabel. Fig. 5a gibt eine Ansicht des Phänomens, so wie es sich bei der grösstmöglichen Potentialdifferenz zeigte. Als die Maschine ungefähr drei Minuten kräftig gearbeitet hatte, erlitt das Gesichtsfeld keine merkbare Aenderung mehr, und das Maximum der Wirkung war also erreicht. Nach einer plötzlichen Entladung verschwand das Phänomen anfangs schnell

und später langsamer, und innerhalb drei Minuten war wieder alles wie vor dem Versuche.

Indem ich eine senkrecht zur Axe geschliffene Kalkspathplatte vor das analysirende Nicol setzte, sah ich bei Wiederholung des Versuches das schwarze Kreuz in der Platte in eine Hyperbel übergehen, sodass das Licht elliptisch polarisirt sein musste.

Wenn ich anstatt der Kalkspathplatte eine vertical gedrückte Glasplatte nahm und den Druck langsam etwas zunehmen liess, so näherten sich die Schwänze von Fig. 5a einander, endlich nahmen dieselbe obengenannte elliptische Form an, und bei noch stärkerem Drucke verschwand das Phänomen.

Wurde die Kalkspathplatte nun wieder vor das analysirende Nicol gesetzt, ohne dass irgend ein Druck auf die compensirende Glasplatte stattfand, so ging bei zunehmender Potentialdifferenz, wie oben bereits bemerkt, das schwarze Kreuz in eine Hyperbel über. Durch einen schwachen verticalen Druck der compensirenden Glasplatte verwandelte sich die Hyperbel wieder in das schwarze Kreuz.

Waren die Polarisations Ebenen der Nicols horizontal und vertical gerichtet (2. Lage), so zeigte sich das Phänomen wie in Fig. 5b.

Kerr hat die Doppelbrechungsphänomene bei der 1. Lage der Nicols mangelhaft gesehen, und es ist ihm auch nicht gelungen, die bei der 2. Lage erscheinenden Phänomene zu beobachten, vielleicht weil bei ihm das Gesichtsfeld zu klein war, um das Ganze zu übersehen. Durch die Anbringung der Glaslinse vor dem analysirenden Prisma und indem ich die Platte horizontal und vertical verschiebbar aufstellte, wodurch hintereinander verschiedene Theile ins Feld gebracht werden konnten, gelang es mir, seine Methode zu verbessern. Es ist indessen sehr leicht möglich, dass auch die Glassorte von Kerr darauf nicht ohne Einfluss geblieben ist. Nach meinen Versuchen wird ein Stück sehr harten englischen Glases von derselben Dicke (18 mm) wie bei Hrn. Kerr infolge des Bohrens stark doppelbrechend. Die beschriebenen Phänomene zeigten sich dabei nur schwach.

Von anderen Glasplatten ergaben einige, welche infolge des Bohrens viel stärker doppeltbrechend geworden waren, als die obengenannten, merkbare aber viel weniger deutliche Resultate.

Uebrigens stimmt Obiges ganz mit dem Resultate überein, welches Kerr aus seinen Versuchen abgeleitet hat, nämlich: dass Glas unter der Wirkung der electricischen Influenz sich verhält wie Glas, welches in der Richtung der Kraftlinien zusammengedrückt wird.

Die Schwierigkeiten bei dieser Untersuchung sind nicht unbedeutend. Es ist nämlich nöthig, die Potentialdifferenz sehr gross zu machen, wobei manche Glasplatte vom Funken durchbohrt wird. Ausserdem ist es nicht leicht, die leitenden Verbindungen hinlänglich zu isoliren. Dazu kommt noch, dass manche Glasplatten infolge des Bohrens so stark doppeltbrechend werden, dass sie für die Untersuchung untauglich sind. Dieses war hauptsächlich der Fall mit Platten, deren Oeffnungen mit einem Metallbohrer und nicht mit einem Diamantbohrer gebohrt waren, vermuthlich infolge des grossen Druckes bei Anwendung des ersteren. Den Einfluss der Glassorte habe ich noch nicht beobachten können.

Kerr sah in diesen Phänomenen eine Befestigung der Faraday'schen Theorie über ein Dielectricum. Dieser grosse Physiker hielt es schon für wahrscheinlich, dass ein isotroper Körper unter electricischer Influenz in den anisotropen Zustand übergehe, sodass er sich wie ein doppeltbrechender Krystall verhält. Es gelang ihm indessen nicht, dieses erfahrungsmässig zu bestätigen. Dass diese Phänomene indessen nicht secundärer Art sein können, ist meiner Meinung nach noch nicht genügend bestätigt. Die Bewegungen der Molecüle können dennoch bei deren Anordnung in einem beschränkten Theile der Platte Wärmeentwicklung zur Folge haben, und diese kann wieder die Ursache der beobachteten Doppelbrechung sein, wie bereits Werner Siemens durch die Erwärmung des isolirenden Mediums eines Condensators bei electricischen Ladungen und Entladungen experimentell dargethan hat.¹⁾

1) Werner Siemens, Berl. Monatsber. p. 614. 1864.

Ich hoffe, dass eine fortgesetzte Untersuchung es mir bald ermöglichen wird, eine bestimmte Ansicht auszusprechen.

II.

In seinen folgenden Abhandlungen¹⁾ spricht Kerr über die durch electriche Influenz erzeugte Doppelbrechung von Flüssigkeiten. Röntgen hat die Versuche Kerr's wiederholt²⁾; er bediente sich grösserer Nicols als Kerr und hatte dabei den wichtigen Vortheil, das Ganze besser übersehen zu können. Die Resultate der beiderseitigen Untersuchungen stimmen in der Hauptsache überein. Nur bei horizontaler und verticaler Lage der Polarisations Ebenen der Nicols beobachtete Kerr kein oder ein unregelmässiges Lichtphänomen, während nach Röntgen's Beobachtungen das Phänomen bei dieser Lage der Nicols dem bei der ersten Lage complementär war. Es scheint indessen Röntgen dieses Phänomen nicht in diesem ganzen Umfang gesehen zu haben, wie sich später zeigen wird.

Um diese Phänomene zu erklären, stellte man verschiedene Hypothesen auf; keine derselben wurde indessen meinem Ermessen nach genügend durch Versuche bestätigt.

Bei meinen Versuchen wurde eine viereckige Glasflasche, 5 cm breit, 9 cm hoch voll Schwefelkohlenstoff verwendet. In der Mitte zweier paralleler Seitenwände waren Oeffnungen von ungefähr 3 cm Durchmesser angebracht, welche wieder mit 0,2 mm dicken Glasplatten geschlossen wurden. Die Flasche wurde in der Mitte zwischen den Nicols auf einem Ebonitischen aufgestellt, sodass die Lichtstrahlen senkrecht auf die dünnen Glasplättchen fielen. In der Mitte der beiden anderen Seitenwände waren ebenfalls Oeffnungen angebracht, welche dazu dienten, die Electroden durchzulassen. Dieselben waren an kupfernen Stäbchen festgeschraubt, welche, von Glasröhrchen umgeben, mit Siegellack in den Oeffnungen befestigt wurden. Jedes dieser Kupferstäbchen wurde mit einem der Conductoren der Holtz'schen Maschine in Verbindung gebracht.

1) Kerr, Phil. Mag. (4.) 50. p. 446. 1880.; (5.) 8. p. 85 u. 229. 1879. (5.) 9. p. 157. 1880.

2) Röntgen, Wied. Ann. 10. p. 80. 1880.

Der Schwefelkohlenstoff musste zur Vermeidung von Staubtheilchen wiederholt aus einer Flasche in das Versuchsgefäss und umgekehrt filtrirt werden. Schliesslich wurde dasselbe mit Schwefelkohlenstoff aus einer dritten Flasche in gleicher Weise gefüllt.

Bei dem ersten Versuche war die eine Electrode eine Messingscheibe von 12,7 mm Durchmesser und 7,8 mm Dicke; die andere eine Kugel von 8,5 mm Durchmesser. Die Scheibenaxe war horizontal, und ihre Verlängerung ging durch das Centrum der Kugel. Die Polarisations Ebenen der Nicols waren stets senkrecht gegeneinander gerichtet und bildeten Winkel von 45° mit dem Horizonte und also auch mit der Richtung der Kraftlinien in der Mitte des Gesichtsfeldes. Sobald die Maschine arbeitete, wurde möglichst genau das in Fig. 5e abgebildete Lichtphänomen beobachtet. Die Mitte des Feldes war hell erleuchtet und zwar am stärksten in der unmittelbaren Nähe der Electroden, was in der Figur nicht angegeben ist. Zwei schwarze Schwänze entspringen der Kugel in Punkten, deren zugehörige Radien einen Winkel von 90° bilden, welcher durch die Scheibenaxe halbirt wird. Weiter entspringen der Scheibe noch zwei schwarze Schwänze, deren Richtungen im Anfange ebenfalls einen Winkel von 45° mit dem Horizonte bilden. Eine vor das analysirende Nicol gestellte Glasplatte, auf deren Mitte die Lichtstrahlen senkrecht fielen, hatte bei äusserst schwachem, horizontalem Drucke folgenden Einfluss auf das Phänomen. Bei langsam wachsender Potentialdifferenz wurde erst auf einem schwach erleuchteten Felde ein kleiner schwarzer Bogen beobachtet, ungefähr von der Form eines Halbkreises, dessen Centrum in der Oberfläche der kugelförmigen Electrode lag, da wo die Verlängerung der Scheibenaxe diese Oberfläche schneidet. Ferner theilte dieser Bogen sich in zwei Zweige, welche zwei Punkte der Kugel mit zwei Punkten der Scheibe verbanden. Diese Zweige wichen stets weiter voneinander, bis endlich Fig. 5e wieder zum Vorschein kam. Wurde die Glasplatte etwas stärker gedrückt, so wurden die beiden erstgenannten Phasen des Phänomens, und bei noch stärkerem Drucke nur die erste, nämlich der schwarze Bogen beobachtet. Wurde

der Druck noch weiter erhöht, so blieb das ganze Feld, auch bei möglichst grosser Potentialdifferenz, gleichmässig erleuchtet. Wenn man bei einer grossen Potentialdifferenz den horizontalen Druck auf die Glasplatte langsam zunehmen lässt, so folgen dieselben Phänomene in umgekehrter Reihenfolge aufeinander, von Fig. 5e an bis zu dem oben beschriebenen schwarzen Bogen, welchen man langsam kleiner werden sieht, bis er endlich gänzlich verschwindet.

Wenn man, ohne von der gedrückten Glasplatte Gebrauch zu machen, beim Wiederholen des Versuches die Potentialdifferenz langsam zunehmen lässt, so kann man, wie es mir schien, dieselben Uebergänge bemerken, welche man beim Gebrauche einer schwach gedrückten Glasplatte beobachtete, nur waren die ersten Uebergänge leicht und weniger deutlich gezeichnet, sodass man schon bei einer verhältnissmässig geringen Potentialdifferenz das Phänomen, wie in Fig. 5e, und zwar zuerst schwach, aber nach und nach scharf und deutlich zum Vorschein kommen sieht. Verbindet man den Ursprung der schwarzen Schwänze bei der Kugel mit ihrem Mittelpunkte, so wird der Winkel, welche diese Linien mit dem Horizonte bilden, bei abnehmender Potentialdifferenz ohne horizontal gedrückte Glasplatte oder bei constanter Potentialdifferenz und bei zunehmendem horizontalen Druck auf die Glasplatte kleiner; in keinem Falle jedoch, auch nicht bei der möglichst grossen Potentialdifferenz, werden diese Winkel grösser als 45° .

Wurde die Glasplatte einem verticalen Drucke ausgesetzt, so entfernten sich bei zunehmendem Drucke die Schwänze der Kugel und die der Scheibe weiter voneinander, sodass die erleuchteten Zwischenräume an der Seite der Electroden, wie in Fig. 5e, kleiner werden. Schliesslich wurden diese Schwänze ganz und gar gegen die Electroden gedrückt, und bei noch stärkerem Drucke der Glasplatte verschwanden dieselben.

Bei grösserer Potentialdifferenz kommen sie wieder zum Vorschein, um infolge stärkeren Druckes wieder zu verschwinden. Sowohl bei horizontalem als bei verticalem Drucke der Glasplatte hat eine geringe Potentialdifferenz bei schwachem Druck dieselbe Wirkung wie eine grosse Poten-

tialdifferenz bei stärkerem Drucke. Letzteres stimmt mit dem was Röntgen fand überein.

Als ich die gedrückte Glasplatte durch eine senkrecht zur Axe geschnittene Kalkspathplatte ersetzte, überzeugte ich mich, dass auch hier das Licht elliptisch polarisirt war. Bevor die Maschine arbeitete, zeigte sie die Farbenringe mit schwarzem Kreuze. Fing die Maschine an zu arbeiten, so ging letzteres in eine Hyperbel über; die Spitzen beider Hyperbelzweige entfernten sich bei zunehmender Potentialdifferenz weiter voneinander.

Wurden die Polarisations Ebenen der Nicols in eine horizontale und verticale Lage gebracht, so zeigte sich das Phänomen Fig. 5f schon bei einer geringen Potentialdifferenz bei einer grossen Potentialdifferenz wurde es scharf und deutlich beobachtet. Kerr erhielt, bei dieser Lage der Nicols keine deutlichen Resultate, wahrscheinlich weil das Gesichtsfeld bei seinen Versuchen zu klein war, um das ganze Phänomen übersehen zu können. Wie es indessen kommt, dass Röntgen¹⁾ nur die schwarze horizontale Linie gesehen, welche von der Kugel ausgeht, ist um so unerklärlicher, als dieser Physiker mit verschiedenen Electroden und mit Gefässen von verschiedener Weite stets dasselbe Resultat gefunden. Ich habe diesen Versuch mit Electroden wiederholt, deren Dimensionen ganz mit denen von Röntgen übereinstimmen. Dennoch änderte dies nicht die Erscheinung, ebensowenig wie eine Aenderung der Entfernung der Electroden von 2,7 bis 5 mm. Bei den häufigen Wiederholungen dieses Versuches sah ich stets unverändert dasselbe; auch die Resultate, welche mit zwei kugelförmigen Electroden erzielt wurden, stimmen hiermit überein, wie später darge-
than werden wird.

Bei horizontalem und verticalem Drucke auf die Glasplatte, während dieselbe die früher angeführte Lage wieder einnahm, änderte sich das Phänomen nicht, wenn das Glas so gestellt war, dass das schwarze Kreuz sich dann in der Mitte zwischen den Electroden befand.

1) Siehe Fig. 7 in seiner Abhandlung.

Wenn die Richtung des Druckes auf die Glasplatte einen Winkel von 45° mit dem Horizonte bildete, so wurde die Figur unsymmetrisch. Dieses ist auch der Fall, wenn man die Nicols nach und nach aus der zweiten in die erste Lage übergehen lässt. Die Figuren bilden dann einen Uebergang zwischen Fig. 5e und Fig. 5f. Auch letzteres stimmt mit den Resultaten Röntgen's überein.

Bei einem weiteren Versuche waren die Electroden Messingkugeln von 8,5 mm Durchmesser. Bei der ersten Lage des Nicols zeigte sich Fig. 5g bei der zweiten Fig. 5h. Horizontaler und verticaler Druck auf die Glasplatte hatte denselben Einfluss wie bei dem ersten Versuche. Auch mit kugelförmigen Electroden grösserer Dimensionen erzielte ich ganz übereinstimmende Phänomene. War die eine Electrode eine Kugel von 14 mm und die andere eine Kugel von 8,5 mm Durchmesser, so wurde es dadurch ebensowenig geändert.

Anfangs meinte ich, dass eine Bewegung der Electricität von der einen Electrode zur anderen einen grossen Einfluss auf das Phänomen habe. Dieses veranlasste mich noch, die folgenden Versuche anzustellen.

Zwei cylinderförmige Electroden wurden conaxial gestellt. Von den zwei gegenüber liegenden Flächen derselben war die eine mit feinen Spitzen versehen. Das Phänomen, welches bei der ersten Lage des Nicols beobachtet wurde, zeigt Fig. 5d. Dasjenige, welches sich bei der zweiten Lage der Nicols zeigte, hat viel Aehnlichkeit mit Fig. 5f.

Beim nächsten Versuche wurden zwei Thermometer, deren kugelförmige Gefässe einen äusseren Durchmesser von 13 mm hatten, als Electroden benutzt, indem ihr Quecksilber mit den Condensatoren der Holtz'schen Maschine leitend verbunden wurde: dadurch konnte weder eine dunkle, noch eine Funkenentladung durch die Flüssigkeit hin stattfinden, sodass die Potentialdifferenz stark erhöht werden konnte. Die Schlagweite der Maschine zeigte sich nun eben so gross wie in dem Falle, wo die Condensatoren nicht mit den Electroden verbunden waren. Die Phänomene, welche sowohl bei der ersten wie bei der zweiten Lage der Nicols beobachtet wurden, stimmten mit denen bei kugel-

förmigen Electroden erhaltenen überein (Fig. 5g und 5h). Nur bei der ersten Lage der Nicols war das Feld zwischen den Electroden erleuchtet, aber die schwarzen Schwänze an der Seite der Kugel waren viel weniger deutlich sichtbar. Bei der zweiten Lage der Nicols war eine solche Differenz nicht merkbar. Bei Wiederholung dieses Versuchs mit kugelförmigen Kupferelectroden, welche ganz von Glasröhren umgeben waren, bekam ich dieselben Resultate.

Ferner ist beachtenswerth, dass die Flüssigkeit, welche bei den Versuchen mit unbedeckten Electroden stets in Bewegung war, jetzt ruhig blieb. Nur während einiger Secunden, als die Maschine anfang zu arbeiten, waren sehr feine Wellenbewegungen zu sehen, als die Polarisations Ebenen der Nicols einen Winkel von ungefähr 90° mit einander bildeten, so dass das Gesichtsfeld vorher schwach erleuchtet war.

Dass bei den Versuchsmethoden von Kerr und Röntgen eine dunkle Entladung durch die Flüssigkeit stattfindet, wird von beiden Physikern bestätigt, und sie erachten dieses Factum für die Erklärung der Erscheinungen nicht für unwesentlich. Aus dem eben genannten Versuche erhellt indessen, dass eine solche Entladung dazu nicht erforderlich ist, ebensowenig wie eine starke Bewegung der Flüssigkeit.

Dieselbe dürfte auch aus dem Grunde unhaltbar sein, weil wir es hier mit elliptisch polarisirtem und nicht mit depolarisirtem Licht zu thun haben.

Zeigt es sich weiter, dass Erklärungen, welche sich auf die Voraussetzung stützen, dass die Electricität diese Phänomene auf indirectem Wege erzeugen könnte, nicht durch eine Experimentaluntersuchung bestätigt werden, so wird es mehr und mehr wahrscheinlich, dass wir hier mit einer bis jetzt noch unbekannten Wirkung der Electricität auf die Lichtschwingungen zu thun haben, und dann bekommen die Phänomene Kerr's, wie Röntgen mit Recht sagt, eine ausserordentlich fundamentale Bedeutung.

Ich hoffe, diesen Gegenstand bald wieder zu berühren.

Harlem, März 1882.

III. Ueber Messung kleiner electricischer Widerstände; von C. Dieterici.

Bei electricischen Versuchen kommt es vor, dass man einen Strom in zwei Zweige zu theilen wünscht, in denen die Intensitäten ein sehr grosses und genau bekanntes Verhältniss haben, z. B. wenn man die Intensität eines starken electricischen Stromes mit einem empfindlichen Galvanometer messen will. Zu diesem Zwecke hat man dann den beiden Zweigen Widerstände zu geben, welche in einem sehr kleinen scharf zu bestimmenden Verhältniss zu einander stehen. Den grösseren dieser Widerstände mit Genauigkeit nach der Siemens'schen Einheit zu messen, bietet keine Schwierigkeit, bei der Bestimmung des kleineren treten jedoch Schwierigkeiten auf; ja schon der Begriff des Widerstandes bedarf hier einer Erläuterung, da das, was hier Widerstand zu nennen ist, damit sich die Stromstärken umgekehrt wie die Widerstände verhalten, mit bedingt ist durch die Art, wie den Enden des gut leitenden Zweiges die Electricität zu- und abgeführt wird. Solche kleine Widerstände zu messen, ist die im Folgenden behandelte Aufgabe.

Die Methode der Messung ist dieselbe, wie sie G. Kirchhoff und G. Hansemann¹⁾ angewendet haben, um die electricische Leitungsfähigkeit von Stäben mit rechteckigem Querschnitt zu messen; sie beruht auf der Anwendung eines Differentialgalvanometers *D* (Fig. 1), dessen Windungen so eingestellt werden können, dass ein Strom, der sie hintereinander durchläuft, keine Ablenkung der Magnetnadel hervorbringt. Dem Drahte, dessen oben definirter Widerstand ϱ gemessen werden soll, wird der von einer Kette *E* kommende Strom durch zwei an seine Enden angelöthete Drähte zu- und abgeführt. Zwei andere ebenfalls an seine Enden angelöthete Drähte werden durch das eine Gewinde des Galvanometers zu einer Nebenschliessung verbunden. Der electricische Strom wird dann von dem zu messenden Drahtwiderstande

1) G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. **13**. p. 406. 1881 und Berl. Ber. 1. Juli 1880.

zu einem Vergleichswiderstand P , von welchem ebenfalls eine das zweite Galvanometergewinde enthaltende Nebenschliessung ausgeht, geleitet, durchläuft diesen und kehrt zur Kette zurück. Als Vergleichswiderstand ist eine Quecksilberplatte verwendet von der Gestalt eines Doppel- τ , d. h. eine Platte, welche besteht aus zwei parallelen Streifen, die durch einen Querstreifen verbunden sind. Die Gestalt der Platte ist dem Drahtsystem, dessen Widerstand gemessen werden soll, nachgebildet. Zwei parallele und gleichgerichtete Streifenenden,

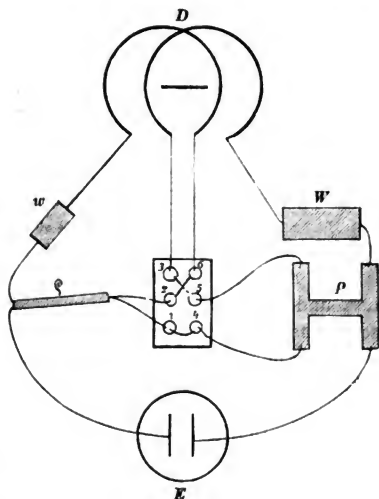


Fig. 1.

welche den angelötheten Zuleitungsdrähten entsprechen, sind durch die Hauptleitung, die beiden anderen Streifenenden sind durch das zweite Galvanometergewinde verbunden. In dieser Platte ist der Widerstand berechenbar aus den Dimensionen und der Leitungsfähigkeit der Substanz.

Sind bei der beschriebenen Anordnung die Galvanometerwindungen so eingestellt, dass ein Strom, welcher sie hintereinander durchläuft, keine Ablenkung der Nadel hervorbringt, eine Forderung, welche durch Verbindung der Quecksilbernäpfe 3 und 6 leicht geprüft werden kann, so wird, wenn man nun durch Verbindung der Näpfe 2, 6 und 3, 5 die Windungen nebeneinander einschaltet, im Allgemeinen die Nadel des Galvanometers einen Ausschlag anzeigen. Mit Hülfe von Widerstandsscalen, welche in die Nebenschliessungen ein-

geschaltet sind (in der Figur w und W), kann man dann die Widerstände der Galvanometerdrähte so ändern, dass die Ablenkung der Nadel verschwindet. Seien w und W die Widerstände der Galvanometerdrähte in diesem Fall, so ist¹⁾:

$$\varrho : P = w : W.$$

Fügt man nun von neuem den Drähten solche Widerstände hinzu, dass die Nadel abermals in der Ruhelage ist, und bezeichnen w' und W' die Gesamtwiderstände der Drähte in diesem Falle, so ist ebenso:

$$\varrho : P = w' : W'.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt dann:

$$(1) \quad \varrho = P \frac{w' - w}{W' - W}.$$

Sind demnach die neu hinzugefügten Widerstände bekannt, und kann man P berechnen, so ist der zu messende Widerstand ϱ dadurch bestimmt.

Der Widerstand P ist definirt durch die Gleichung:

$$PJ = \varphi'' - \varphi'.$$

$\varphi'' - \varphi'$ ist die Potentialdifferenz zwischen den beiden Punkten der Platte, von denen die Nebenschliessung ausgeht, und J bedeutet die Intensität des durch die Hauptleitung der Platte zugeführten electrischen Stromes. Um also P zu ermitteln, muss ein Ausdruck für das Potential in einer Platte, die die Gestalt eines Doppel- \top hat, ermittelt werden, und das ist möglich vermöge einer Methode der conformen Abbildung, welche gestattet, ein von geraden Linien begrenztes ebenes Flächenstück auf einer unendlichen Halbebene abzubilden. Es hat keine Schwierigkeit, für die letztere das Potential anzugeben. Es seien in dieser Halbebene die Coordinaten bestimmt durch die complexe Variable:

$$t = 0 + \tau i,$$

und zwar sei in dieser Halbebene der imaginäre Theil der Variablen t stets positiv. Die partielle Differentialgleichung, welcher allgemein das Potential u genügt:

$$\Delta u = 0,$$

1) Betreffs der näheren Ausführung vgl. G. Kirchhoff, Berl. Monatsber. Juli 1880.

wird dann, weil das Potential nur von zwei Coordinaten abhängig ist, erfüllt durch den reellen oder auch imaginären Theil irgend einer Function von t , und nach bekannten Betrachtungen¹⁾ liefert der reelle Theil, gleich einer Constanten gesetzt, die Curven gleichen Potentials, der imaginäre Theil die Stromcurven. Der obigen Bedingung sowie auch der, dass das Potential in den Einströmungspunkten, deren Coordinaten allgemein mit γ bezeichnet werden mögen, unendlich wird, genügt man also durch:

$$u = \varphi + i\psi = \Sigma \log (t - \gamma).$$

Trennt man durch Einführung der Polarcoordinaten r und ϑ den reellen Theil vom imaginären, so genügt man allen Bedingungen, denen das Potential unterworfen ist, durch

$$(2) \quad \varphi = C - \frac{1}{\pi \lambda \epsilon} \Sigma E \log r.$$

λ bedeutet dabei die Leitungsfähigkeit der Substanz, ϵ die Dicke der Platte E , die durch einen Einströmungspunkt in der Zeiteinheit zugeführte Electricitätsmenge und C eine Constante, und es ist:

$$\Sigma E = 0.$$

Das Potential für die Platte von der Gestalt eines Doppel- \top ist also bestimmt, wenn man diejenige Function, welche diese Platte auf der unendlichen Halbebene conform abbildet, in die Gleichung (2) an Stelle der Variablen t einführt.

Diese Abbildungsfuction zu ermitteln, ermöglicht eine Methode, welche von H. A. Schwarz²⁾ angegeben und von Kirchhoff³⁾ in der Theorie des Condensators angewendet ist.

Bezeichnet man die Coordinaten der Platte von der Gestalt eines Doppel- \top mit $z = x + iy$, so setze man:

$$(3) \quad \frac{dz}{dt} = C(a_1 - t)^{-\alpha_1} (a_2 - t)^{-\alpha_2} \dots (a_n - t)^{-\alpha_n}$$

wo C eine im Allgemeinen complexe Constante, $a_1 a_2 \dots a_n$ reelle Constanten, $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n$ rational sein sollen. Das t -Ge-

1) Vgl. Kirchhoff, Mechanik. p. 274 ff.

2) H. A. Schwarz, Crelle's Journ. 70.

3) Kirchhoff, Berl. Monatsber. März 1877. Auf diese Abhandlung verweist der Verf. betreffs der näheren Ausführung der Abbildungsmethode.

biet, welches durch diese Beziehung auf einem nur von geraden Linien begrenzten z -Gebiete abgebildet wird, wenn die nöthigen Bestimmungen getroffen sind, um die Vieldeutigkeit von dz/dt zu heben, ist begrenzt durch die reelle σ -Axe und einen um den Punkt $t=0$ mit unendlich grossem Radius gezogenen Halbkreis, der auf der positiv imaginären Seite der σ -Axe liegt; ausgeschlossen bleiben unendlich kleine Flächen, welche durch Halbkreise begrenzt sind, die mit unendlich kleinem Radius ϵ um die auf der reellen σ -Axe liegenden Punkte $a_1, a_2 \dots a_n$ gezogen sind. Während dann t die geradlinigen Theile seiner Begrenzung durchläuft, durchläuft auch z seine geraden Begrenzungslinien. Den Punkten $a_1 \dots a_n$ im t -Gebiet entsprechen die Ecken der z -Figur; während t die um diese Punkte gezogenen unendlich kleinen Halbkreise durchläuft, durchläuft z Kreisbögen, die um die Ecken mit unendlich kleinem oder unendlich grossem Radius gezogen sind, oder endlich gerade Linien von endlicher Länge, die in der Unendlichkeit liegen; $\alpha_1 \pi, \alpha_2 \pi \dots \alpha_n \pi$ sind die Winkel, welche zwei aufeinander folgende Begrenzungsstücke des z -Gebietes im positiven Sinne bilden, d. h. in dem Sinne, in welchem die x -Axe um $\frac{1}{2}\pi$ gedreht werden muss, um der y -Axe parallel zu werden. Dem unendlich grossen Halbkreise im t -Gebiete endlich entspricht im z -Gebiet ebenfalls ein unendlich grosser oder unendlich kleiner Kreisbogen.

Ist also das z -Gebiet bekannt, so ist zunächst n bekannt, da $(n+1)$ die Anzahl der im Endlichen liegenden geraden Begrenzungsstücke ist; ferner sind die Grössen $a_1, a_2 \dots a_n$ bekannt, da $\alpha_1 \pi, \alpha_2 \pi \dots \alpha_n \pi$ die Winkel bedeuten, welche je zwei aufeinander folgende dieser Begrenzungslinien in dem angegebenen positiven Sinne mit einander bilden. Die Grössen a und C können theilweise beliebig gewählt werden, theilweise sind sie aus den Dimensionen und der Lage des z -Gebietes zu bestimmen.

Um nach dieser Methode das z -Gebiet, welches aus zwei parallelen Streifen besteht, die durch einen Querstreifen, der zur Richtung der Längsstreifen senkrecht ist, verbunden sind, auf der positiv imaginären t -Halbebene abzubilden, mögen zunächst die parallelen Längsstreifen als unendlich lang an-

genommen sein. Der Nullpunkt des z -Coordinatensystems sei in der Mitte der einen längsten Seite, die x -Axe in Richtung der Längsstreifen, die y -Axe in Richtung des Querstreifens angenommen; endlich sei a die Breite der Längsstreifen, $2c$ die Breite, b die Länge des Querstreifens.

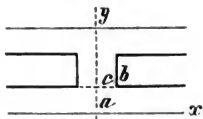


Fig. 2.

Die Abbildung dieses Gebietes auf dem bezeichneten t -Gebiete geschieht dann durch die Beziehung:

$$(4) \quad N \frac{dz}{dt} = \lambda^2 \mu^2 \frac{V(1-t^2)(1-k^2 t^2)}{(1-\lambda^2 t^2)(1-\mu^2 t^2)}.$$

N, k, λ, μ sind dabei positive reelle Constanten, von denen $k < 1$, $\mu < k < 1$ und $\lambda > 1$ ist.

Den unendlich kleinen Halbkreisen, die im t -Gebiete um die Punkte $t = \pm 1/\lambda$ und $t = \pm 1/\mu$ gezogen sind, entsprechen im z -Gebiete vier gerade Linien, für welche nach den angegebenen Bezeichnungen ist:

$$1) x = +\infty \quad 2) x = -\infty \quad 3) x = +\infty \quad 4) x = -\infty$$

$$y \text{ o} \dots a \quad y \text{ o} \dots a \quad y a + b \dots 2a + b \quad y a + b \dots 2a + b.$$

Dem unendlich grossen Halbkreise im t -Gebiete entspricht im z -Gebiet ein unendlich kleiner Halbkreis, der um den Punkt $x = 0$, $y = 2a + b$ gezogen ist.

Den Punkten $t = \pm 1$ entspricht $z = \pm c + ia$

$$t = \pm 1/k \quad z = \pm c + i(a + b).$$

Integriert man den vorigen Ausdruck (4) über die um die Punkte $t = 1/\lambda$ und $t = 1/\mu$ mit dem unendlich kleinen Radius ϵ gezogenen Halbkreise, so kann man für $t = 1/\lambda$ den Ausdruck (4) schreiben:

$$N dz = A \frac{dt}{\left(\frac{1}{\lambda} - t\right)},$$

wo A das Product der übrigen sieben linearen Factoren bezeichnet, wenn man in ihnen $t = 1/\lambda$ setzt.

Durch Integration folgt dann:

$$N \int dz = -A \left[\log \left(\frac{1}{\lambda} - t \right) \right]_{t = \frac{1}{\lambda} - \epsilon}^{t = \frac{1}{\lambda} + \epsilon}$$

und wenn man setzt:

$$\left(\frac{1}{\lambda} - t\right) = \varepsilon (\cos \omega - i \sin \omega), \text{ also } \log \left(\frac{1}{\lambda} - t\right) = \log \varepsilon - i \omega,$$

wo ω von 0 bis π wächst, so folgt:

$$Nia = Ai\pi.$$

Dasselbe Verfahren für den Fall $t = 1/\mu$ angewendet, gibt dann die Beziehung:

$$\frac{2N}{\pi \lambda^2 \mu^2} a = \frac{\sqrt{\lambda^2 - 1} \cdot \lambda^2 - k^2}{\lambda} \frac{1}{\lambda^2 - \mu^2} = \frac{\sqrt{\mu^2 - 1} \cdot \mu^2 - k^2}{\mu} \frac{1}{\mu^2 - \lambda^2},$$

woraus:
$$\frac{\sqrt{\lambda^2 - 1} \cdot \lambda^2 - k^2}{\lambda} = - \frac{\sqrt{\mu^2 - 1} \cdot \mu^2 - k^2}{\mu}$$

und weiter

$$\lambda = \frac{k}{\mu} \quad \text{folgt.}$$

Den Ausdruck (4) kann man schreiben unter der Form:

$$N \frac{dz}{dt} = \frac{dt}{V(1-t^2)(1-k^2 t^2)} \left\{ \frac{(1-t^2)(1-k^2 t^2)}{(1-\lambda^2 t^2)(1-\mu^2 t^2)} \right\} \lambda^2 \mu^2$$

oder:

$$N \frac{dz}{dt} = \frac{dt}{V(1-t^2)(1-k^2 t^2)} \left\{ A + B \frac{t^2}{1-\mu^2 t^2} + C \frac{t^2}{1-\lambda^2 t^2} \right\} \lambda^2 \mu^2,$$

wo $A = 1$,

$$B = \frac{k^2 - \mu^2 \cdot 1 - \mu^2}{\mu^2 - \lambda^2}, \quad C = \frac{k^2 - \lambda^2 \cdot 1 - \lambda^2}{\lambda^2 - \mu^2}$$

bedeutet. Setzt man nun:

$$t = \sin am(uk), \quad \mu = k \sin am(\beta k);$$

so ist nach obiger Beziehung zwischen μ , k und λ bei der Jacobi'schen Bezeichnungsweise:

$$\lambda = k \sin am(\beta + iK'h).$$

Durch Integration mittelst elliptischer Integrale dritter Gattung folgt dann: -

$$Nz = k^2 u + \frac{B k^2}{k^2 \sin am \beta \cos am \beta \Delta am \beta} II(u, \beta) \\ + \frac{C k^2}{k^2 \sin am \beta \cos am \beta \Delta am \beta} II(u, \beta + iK')$$

oder:

$$Nz = k^2 u + \frac{k^2 \sin am \beta \cos am \beta \Delta am \beta}{k^2 \sin^4 am \beta - 1} II(u, \beta) \\ - \frac{k^2 \sin am \beta \cos am \beta \Delta am \beta}{1 - k^2 \sin^4 am \beta} II(u, \beta + iK')$$

oder:
$$Nz = k^2 u - \frac{1}{2} k^2 \sin am 2\beta \{ II(u, \beta) + II(u, \beta + iK') \}.$$

Führt man nun ϑ -Functionen ein und berücksichtigt, dass aus der obigen Relation zwischen λ , k und μ :

$$4Na = \pi k^2 \sin am 2\beta$$

folgt, so ergibt sich:

$$z = \frac{4a}{\pi} \frac{u}{\sin am 2\beta} - \frac{2a}{\pi} \left\{ u \frac{d}{d\beta} \log \vartheta(\beta) \vartheta_1(\beta) + \frac{1}{2} \log \frac{\vartheta(\beta-u) \vartheta_1(\beta-u)}{\vartheta(\beta+u) \vartheta_1(\beta+u)} \right\}$$

oder:

$$z = \frac{a}{\pi} \left\{ 2u \left(\frac{2}{\sin am 2\beta} - \frac{d}{d\beta} \log \vartheta(\beta) \vartheta_1(\beta) \right) - \log \frac{\vartheta(\beta-u) \vartheta_1(\beta-u)}{\vartheta(\beta+u) \vartheta_1(\beta+u)} \right\}.$$

Da nun für $u = K$, $z = c + ia$ ist, so folgt hieraus:

$$c = \frac{a}{\pi} 2K \left(\frac{2}{\sin am 2\beta} - \frac{d}{d\beta} \log \vartheta(\beta) \vartheta_1(\beta) \right)$$

und somit:

$$(5) \quad z = c \frac{u}{K} - \frac{a}{\pi} \log \frac{\vartheta(\beta-u) \vartheta_1(\beta-u)}{\vartheta(\beta+u) \vartheta_1(\beta+u)}.$$

Die Gleichung:

$$\frac{c}{a} = \frac{2K}{\pi} \left(\frac{2}{\sin am 2\beta} - \frac{d}{d\beta} \log \vartheta(\beta) \vartheta_1(\beta) \right)$$

ist, da:

$$\frac{2}{\sin am 2\beta} = -\frac{d}{d\beta} \log \frac{d}{d\beta} \sin am \beta = \frac{d}{d\beta} \log \frac{\vartheta(\beta) \vartheta_1(\beta)}{\vartheta_2(\beta) \vartheta_3(\beta)}$$

ist, gleichbedeutend mit:

$$\frac{c}{a} = -\frac{2\pi}{\pi} \frac{d}{d\beta} \log \vartheta_2(\beta) \vartheta_3(\beta).$$

Setzt man nun: $\frac{\pi\beta}{2K} = \gamma$ und $q = e^{-\pi \frac{K'}{K}}$, so ist:

$$\frac{d}{d\beta} \log \vartheta_2(\beta) = -\frac{\pi}{2K} \operatorname{tg} \gamma + \frac{2\pi}{K} \sum_1^{\infty} m \frac{(-1)^m q^{2m} \sin 2m\gamma}{1 - q^{2m}}$$

$$\frac{d}{d\beta} \log \vartheta_3(\beta) = \frac{2\pi}{K} \sum_1^{\infty} m \frac{(-1)^m q^m \sin 2m\gamma}{1 - q^{2m}}$$

und folglich:

$$(6) \quad \frac{c}{a} = \operatorname{tg} \gamma - 4 \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^m q^m \sin 2m\gamma}{1 - q^{2m}}.$$

Die Bedingung endlich, dass für $u = K + iK'z = c + i(a+b)$ ist, liefert die Beziehung:

$$b = c \frac{K'}{K} - 2a \frac{\beta'}{K} \quad \text{oder:}$$

$$(7) \quad \log \frac{1}{q} = \frac{b}{c} \pi + 4\gamma \frac{a}{c}.$$

Die Gleichungen (6) und (7) gestatten, die in der Hauptgleichung (5), welche die gesuchte Abbildungsfunction darstellt, vorkommenden Constanten q und γ zu berechnen.

Es erübrigt nun noch, die durch Gleichung (2) gegebene Form des Potentials auszudrücken mit Hülfe des Argumentes u . Es war mit γ allgemein bezeichnet der Ort der Einstromungspunkte; liegen letztere an den Enden der parallelen Längsstreifen des behandelten Leiters, so ist, wie aus der Abbildung hervorgeht, γ reell; folglich ist:

$$r = \sqrt{(\sigma - \gamma)^2 + \tau^2} \quad t = \sigma + \tau i.$$

Setzt man nun $u = v + wi$, so wird:

$$\log r = \frac{1}{2} \log \left\{ \left(\frac{\sin amv \cos amiw \Delta amiw}{1 - k^2 \sin^2 amv \sin^2 amiw} \right)^2 - 2\gamma \frac{\sin amv \cos amiw \Delta amiw}{1 - k^2 \sin^2 amv \sin^2 amiw} + \gamma^2 - \left(\frac{\sin amiw \cos amv \Delta amv}{1 - k^2 \sin^2 amv \sin^2 amiw} \right)^2 \right\}.$$

Führt man hier das Argument $u' = v - wi$ ein, so wird:

$$\log r = \frac{1}{2} \log (\sin amu \sin amu' - \gamma (\sin amu + \sin amu') + \gamma^2).$$

Demnach nimmt das Potential die Form an:

$$(8) \quad q = C - \frac{1}{2\pi k \epsilon} \sum E \log (\sin amu \sin amu' - \gamma (\sin amu + \sin amu') + \gamma^2);$$

dabei ist, wenn der Zustand stationär ist, $\sum E = 0$, und γ hat, wenn die Einstromungspunkte an den Enden der parallelen Streifen liegen, die Werthe:

$$\pm \sin am\beta \quad \text{und} \quad \pm \frac{1}{k \sin am\beta}$$

anzunehmen.

Sind wie in der anfänglich bezeichneten Anordnung zwei Einstromungspunkte vorhanden, welche an zwei gleichgerichteten Streifenenden liegen, so nimmt γ zwei gleichnamige der angegebenen vier Werthe, also etwa $-\sin am\beta$ und $-1/k \sin am\beta$ an. Beachtet man ferner, dass für den Rand des Leiters stets $u = u'$ ist, so kann man das Potential für den Rand des Leiters schreiben unter der einfacheren Form:

$$q = C - \frac{E}{\pi k \epsilon} \log \frac{\sin amu + \frac{1}{k \sin am\beta}}{\sin amu + \sin am\beta}.$$

Die Differenz der Werthe, welche dieser Ausdruck für $u = \beta$ und $u = \beta + iK'$ annimmt, dividirt durch E gibt die gesuchte Grösse P .

Die Punkte des z -Gebietes, welche den Werthen $u = \beta$ und $u = \beta + iK'$ entsprechen, liegen, wie aus der Abbildung hervorgeht, im Unendlichen; indessen ist in den Längsstreifen schon bei geringer Entfernung vom Nullpunkte das zugehörige u so wenig von β , resp. $\beta + iK'$ verschieden, dass man, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, $u = \beta$, resp. $\beta + iK'$ setzen darf. Die Potentialdifferenz ist also, wie dies auch der Versuch zeigte, unabhängig von der Entfernung vom Nullpunkte, sofern man nur oberhalb einer gewissen Grenze bleibt. Demnach ist:

$$(9) \quad P = \frac{2}{\pi \lambda \varepsilon} \log \frac{1 + k \sin^2 am \beta}{2 \sqrt{k} \sin am \beta}.$$

Ist die Länge des Querstreifens gross gegen die Breite der Längsstreifen, so ist die Grösse K' grösser als K , und dadurch q und somit auch $k = 4\sqrt{q}$ sehr klein; man kann dann in (9) das zweite Glied des Zählers vernachlässigen und abkürzend schreiben:

$$(10) \quad P = \frac{2}{\pi \lambda \varepsilon} \log \frac{1}{4 \sqrt{q} \sin am \beta}.$$

Zu den Versuchen, deren Theorie im Vorstehenden entwickelt ist, wurde ein empfindliches Wiedemann'sches Galvanometer angewendet, welches ausserhalb des Rahmens, auf den die die Magnetnadel umgebenden Windungen gewickelt waren, noch eine um eine verticale Axe drehbare Hilfsrolle¹⁾ trug. Jedes Gewinde des Galvanometers bestand dann aus zwei Theilen von ungleicher Grösse. Die beiden grösseren Theile bildeten zusammen die Hauptrolle, welche die Magnetnadel umgab, und wurden bei den Versuchen von Strömen entgegengesetzter Richtung durchflossen; die beiden kleineren bildeten zusammen die Hilfsrolle; in ihnen waren die Ströme gleichgerichtet. Die Hilfsrolle wirkte also auf die Nadel des Galvanometers wie ein Magnet, dessen magne-

1) Vgl. Kirchhoff u. Hanseman, Wied. Ann. 13. p. 407 ff. 1881.

tische Kraft sich proportional den benutzten Stromintensitäten änderte. Durchlief derselbe Strom hintereinander die beiden Gewinde des Galvanometers [was durch Verbindung der Quecksilbernäpfe 3 und 6 (vgl. Fig. 1) erreicht werden konnte], so konnte der Hülfsrolle eine solche Stellung gegeben werden, dass ihre Wirkung auf die Magnetnadel die Ungleichheit der Wirkungen der beiden Theile der Hauptrolle gerade compensirte. Ist diese Compensation für eine gewisse Stromintensität erreicht, so bleibt sie auch bestehen für nicht erheblich verschiedene Intensitäten, weil die Wirkungen der Hülfsrolle und der Differentialwindungen den Intensitäten proportional sich ändern. Ist jedoch die Stromintensität erheblich von der verschieden, für welche die Compensation erreicht war, so ist das eben Gesagte nicht mehr richtig, weil die Einwirkung des Stromes auf die Nadel aus einer Drehung und einer Verschiebung zusammengesetzt ist, bei erheblich verschiedenen Intensitäten die letztere eine andere wird, und infolge dieser veränderten Stellung auch das Verhalten der drehenden Wirkungen der Gewinde sich ändert. Die Stellung der Hülfsrolle wurde desshalb jedesmal bei einer Stromintensität regulirt, welche von der später zu benutzenden nicht erheblich verschieden war. Die Zuleitungsdrähte zu dem Differentialgalvanometer enthielten ausserdem Siemens'sche Widerstandsetalons, mit Hülfe deren die Widerstände der Galvanometerdrähte beliebig geändert werden konnten.

Die Herstellung der bei den Versuchen als Vergleichswiderstand verwendeten Platten machte die meiste Schwierigkeit. Es gelang jedoch, eine plane Glasplatte zu finden, bei der die Dickenänderung 0,1% ihrer Dicke nicht überstieg. Aus dieser wurden kleine Streifen ausgeschnitten, welche die Begrenzung der Platte ausmachen sollten und deshalb an den betreffenden Kanten gut rechtwinklig geschliffen waren. Diese Streifen wurden dann genau parallel so auf eine plane Glasplatte aufgekittet, dass der zwischen den geschliffenen Kanten freigelassene Raum die gewünschten Dimensionen der Platte hatte. Das ganze System wurde durch eine weitere plane Glasplatte von oben her bedeckt. Zwei Enden der parallelen

Streifen wurden nun dicht zugekittet und durch die Verkittung amalgamirte Kupferelectroden geführt. Es wurde sodann der zwischen den Platten frei gebliebene Hohlraum mit sorgfältig von jeder metallischen Beimischung gereinigtem Quecksilber luftfrei gefüllt und dann die noch frei gebliebenen Streifenenden in gleicher Weise, wie die anderen, mit amalgamirten Kupferelectroden versehen und zugekittet. Es ist zu bemerken, dass ein Meniscus des Quecksilbers an den Kanten auch mit einer stark vergrößernden Lupe nicht wahrgenommen werden konnte, sondern dass das Quecksilber den durch die Glaswände begrenzten Hohlraum geometrisch genau auszufüllen schien. Eine Herstellung des Hohlraumes in Holz scheint, abgesehen von der grösseren Schwierigkeit, bei Holz die Dimensionen der Platte in der gewünschten Genauigkeit zu erhalten, auch deswegen nicht praktisch zu sein, weil wegen der an den Holzfasern anhaftenden Luftblasen die luftfreie Füllung erschwert wird.

Das so hergestellte System wurde dann noch zur Sicherung, dass es nicht durch Wärmeänderungen auseinander gesprengt würde, an dem einen Streifenende mit einem mit Quecksilber gefüllten kleinen Glasröhrchen versehen. Die hierdurch entstehende Ungenauigkeit des Quecksilberkörpers betrifft nur das Ende des einen Längsstreifens, beeinflusst also nicht die Genauigkeit der Dimensionen des Querstreifens, auf welche es ja allein ankommt.

Die Dimensionen der Platte waren folgende:

Breite des Längs- und des Querstreifens. . .	11,17 mm.
Länge des Querstreifens	100 mm,
„ „ Längsstreifens	ca. 95 mm,
Dicke des Systems (sphärometrisch gemessen)	9,217 mm.

Berechnet man aus diesen Dimensionen den mit P bezeichneten Widerstand nach der Formel (10), so erhält man bei 0° C.:

$$P = 0,000\,995\,2 \text{ S.-E.}$$

Messungen, welche angestellt wurden, um die Richtigkeit dieses Widerstandes zu prüfen, bestätigten diese Zahl.

Es wurden dann an die Enden eines Kupferdrahtes von ca. 60 cm Länge und 2,5 mm Durchmesser vier Drähte an-

gelöthet und der Widerstand dieses Drahtsystems in dem eingangs erläuterten Sinne durch Vergleichung mit der Quecksilberplatte gemessen. Gegen Temperaturschwankungen war sowohl das Drahtsystem, wie auch die Quecksilberplatte durch Watte- und Pappumhüllungen möglichst geschützt: die Temperaturen wurden an Normalthermometern jedesmal abgelesen. Die Zuleitungsdrähte zur Quecksilberplatte und zu dem zu messenden Widerstande blieben innerhalb der Messungen völlig unverändert. Im Folgenden theile ich einige Beobachtungssätze mit, welche so schnell ausgeführt wurden, dass innerhalb eines jeden Temperaturschwankungen nicht wahrgenommen werden konnten. Das Verhältniss $w' - w : W' - W$ ist jedesmal aus der Differenz zweier Messungen ermittelt und mit dem Mittelwerthe dieses Verhältnisses unter Berücksichtigung der Temperatur des Quecksilbers, ϱ der Widerstand des Kupferdrahtes nach Formel (1) berechnet.

t_{Hg}	t_{Cu}	w	w'	W	W'	$\frac{w' - w}{W' - W}$	ϱ
15,62°	15,5°	1 S.-E.	8 S.-E.	0,228 S.-E.	4,106 S.-E.		$\varrho_{15,5} = 0,001823$
			9		4,65	1	
			10		5,2	0,5528	
			11		5,76	1,809	
			12		6,32		
			13		6,87		
15,65°	16,1	1	7,9	0,198 S.-E.	4 S.-E.		$\varrho_{16,1} = 0,001827$
			9,755		5		
			11,528		6	1,813	
			13,34		7		
			15,152		8		
16,9°	17	1	6,083	0,199	3 S.-E.		$\varrho_{17} = 0,001833$
			7,89		4		
			9,714		5		
			11,525		6	1,8174	
			13,33		7		
			15,16		8		

Berechnet man aus den in der Tabelle angegebenen Werthen für ϱ die Temperaturcoefficienten α , so folgt:

$$\begin{aligned}
 &\text{aus } \varrho_{15,5} \text{ und } \varrho_{16,1}, & \alpha &= 0,00365, \\
 &,, \varrho_{16,1} \text{ „ } \varrho_{17}, & \alpha &= 0,00364, \\
 &,, \varrho_{15,5} \text{ „ } \varrho_{17}, & \alpha &= 0,00364.
 \end{aligned}$$

Die Genauigkeit der ganzen Widerstandsmessung hängt ab von der Genauigkeit, mit welcher das Verhältniss $w' - w : W' - W$ ermittelt werden kann, und von der Genauigkeit der Quecksilberplatte.

Das Verhältniss $w' - w : W' - W$ kann, da die Genauigkeit der Siemens'schen Widerstandsscalen 0,05% ist, einen Fehler mit sich führen, welcher 0,1% nicht übersteigt. In der That ergab sich der wahrscheinliche Fehler dieses Verhältnisses aus einer Reihe von Beobachtungssätzen zu 0,075%.

Hierzu kommt der Fehler, der durch die Ungenauigkeit der Dimensionen der Quecksilberplatte verursacht wird. Bei dem benutzten Vergleichskörper beliefen sich diese Ungenauigkeiten noch nicht auf 0,1%; nimmt man sämtliche Dimensionen um 0,1% falsch an, und zwar sämtlich in demselben Sinne, sodass der Fehler der grösstmögliche wird, so erhält man einen Werth für P , der von dem benutzten um 0,43% abweicht. Demnach würde unter den gemachten Voraussetzungen der mögliche Fehler der ganzen Messungsmethode 0,5% betragen können. Im allgemeinen wird der Fehler geringer sein; aber wenn man auch diesen annimmt, dürfte, wenn man die Kleinheit der gemessenen Widerstände in Betracht zieht, auch eine solche Ungenauigkeit zulässig sein.

Die zur Prüfung der entwickelten Methode angestellten Versuche sind im physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

IV. *Notiz über schwach magnetische und diamagnetische Körper; von P. Silow.*

In seinem Aufsatz „Ueber das Maximum der Magnetisirung der diamagnetischen und schwach magnetischen Körper“¹⁾ bestreitet Hr. Eaton die von mehreren Physikern ausgesprochene Meinung, dass die Magnetisirungszahl k auch bei jenen Körpern, sowie beim Eisen, Aenderungen erleide je nach der Grösse der Scheidungskraft X . Insbesondere

1) Eaton, Wied. Ann. 14. p. 225. 1881.

werden die Resultate bezweifelt, welche ich für eine Lösung von Eisenchlorid (spec. Gew. 1,52) erhalten hatte, wobei die verschiedenen von mir angewandten Methoden ziemlich übereinstimmend die Existenz eines Maximums von k in der Nähe von $X = 0,4$ C. G. S. erwiesen.

Um die Constanz von k festzustellen, hielt Hr. Eaton für nöthig, neue Versuche auszuführen, die leider keine absolute Messungen waren. Dabei experimentirte er mit bedeutenden Scheidungskräften, welche von 1—7 Bunsen'schen Elementen herrührten.¹⁾ Aus der Thatsache, dass k hierbei nahezu constant blieb, schliesst Hr. Eaton, dass auch für schwache Scheidungskräfte die Magnetisirungszahl als constant zu betrachten sei.

Ich gebe gern zu, dass meine Angaben über das Verhalten von k bei schwachen Scheidungskräften (von der Ordnung der erdmagnetischen Kraft) einer weiteren Bestätigung bedürfen. Die Aufgabe war ihrem Wesen nach sehr schwierig, da sie zugleich eine grosse Empfindlichkeit der Methode und die Beseitigung aller Nebeneinflüsse verlangte. Da aber bei allen von mir benutzten Methoden das Resultat qualitativ (bis zu einem gewissen Grade auch quantitativ) dasselbe war, so glaubte ich, dass es eine hohe Wahrscheinlichkeit für sich hatte.

Jedenfalls kann ich nicht zugeben, dass meine auf kleine Scheidungskräfte bezüglichen Schlüsse durch Versuche mit grossen Kräften zu widerlegen seien. Hr. Eaton wird ja nicht glauben, dass ein Maximum der Curve $k = f(X)$, wenn es überhaupt existirt, auf jeder Curvenstrecke zu entdecken sei. Indem ich ein solches Maximum bei $X = 0,4$ C. G. S. gefunden zu haben glaubte, hielt ich dieses Ergebniss als sehr wohl vereinbar mit der gewöhnlichen Annahme der Constanz von k bei grösseren X . Nach der Analogie mit dem Eisen wäre es allerdings zu erwarten, dass, nachdem das Maximum überschritten, k fortwährend abnehmen sollte; und

1) Die Werthe der Scheidungskräfte für Hrn. Eaton's Versuche lassen sich nicht berechnen; da er aber die von mir angewandten für „äusserst klein“ erklärt und darin den Hauptmangel meiner Arbeit findet, so muss ich die von ihm selbst benutzten Kräfte für bedeutend halten.

in diesem Fall würde das magnetische Moment des Körpers einem Maximum oder einem Sättigungspunkt zustreben. Es ist aber sehr wohl denkbar, dass diese Abnahme von k bald entweder ganz aufhört oder so langsam wird, dass sie bei grösseren Scheidungskräften schwer zu bemerken ist. Auch beim Eisen ist ja die Abnahme von k bei grossen X viel langsamer, als diejenigen Aenderungen, welche die Magnetisirungszahl bei kleinen Scheidungskräften erleidet.¹⁾

Stellen wir noch einmal die Resultate zusammen, welche bei absoluten Messungen von k für Eisenchloridlösungen erhalten waren. Dabei wollen wir durch k immer den Neumann'schen Coëfficienten bezeichnen, d. h. das auf Scheidungskraft Eins und auf Volumeneinheit bezogene magnetische Moment des untersuchten Stoffes.²⁾

Aus Arndtsen's Messungen finde ich $k = 57,5 \cdot 10^{-6}$ (spec. Gew. 1,495.)

Hr. Borgmann findet nach der von ihm für die sicherste gehaltenen Methode $48,8 \cdot 10^{-6}$ (spec. Gew. 1,487); nach den übrigen Methoden, welche zu etwas verkleinerten Zahlen führen sollten, $40 \cdot 10^{-6}$ und $37 \cdot 10^{-6}$ (spec. Gew. 1,52.)³⁾

1) Hr. Eaton verwechselt fortwährend zwei Dinge, welche wohl zu unterscheiden sind: er spricht bald von einem Maximum des Magnetismus (d. h. des magnetischen Moments), bald von einem Maximum der Magnetisirungszahl k . Die Constatirung des letzteren führt nicht nothwendig zu dem Schlusse, dass ein Sättigungspunkt der Magnetisirung experimentell zu verfolgen sei, oder dass er überhaupt existire.

2) In seiner Zusammenstellung der Resultate verschiedener Beobachter bedient sich Hr. Eaton sehr unbequem desselben Zeichens k bald für die auf Volumeneinheit, bald für die auf Masseneinheit bezüglichen absoluten Zahlen, ja sogar für blos relative Zahlen (wie z. B. seine eigenen). Als Compensation hierfür fügt er oft hinzu, ob das k „in Gauss-Weber'schen Einheiten“ oder „in C. G. S. Einheiten“ ausgedrückt sei. Hr. Eaton vergisst, dass der absolut gemessene Coëfficient k eine reine Zahl ist und also von der Wahl zwischen jenen Systemen unabhängig ist, sowie überhaupt für jedes rationelle System der Einheiten derselbe bleibt.

3) Die Zahl $15,2 \cdot 10^{-6}$ bezieht sich nicht auf Eisenchlorid, wie in Beibl. 3. p. 817—818. 1879, irrtümlich angegeben, sondern auf Eisenvitriol. Dies steht ganz deutlich nicht nur in der russischen Original-

Hr. Schuhmeister findet nach zwei verschiedenen Methoden $35 \cdot 10^{-6}$ und $30,7 \cdot 10^{-6}$ (spec. Gew. 1,395, resp. 1,388).

In der neulich erschienenen Abhandlung des Hrn. Prof. von Ettingshausen finde ich $57,2 \cdot 10^{-6}$ (spec. Gew. 1,48).¹⁾

In allen diesen Fällen wurden grosse Scheidungskräfte benutzt.²⁾

Die Zahlen sind zwar noch ziemlich verschieden, was wohl zum Theil von der verschiedenen Concentration und von der Temperatur abhängt; es scheint aber genügend fest zu stehen, dass für Eisenchloridlösung bei gewöhnlichen Bedingungen und bei grossen Scheidungskräften der Coëfficient k zwischen $30 \cdot 10^{-6}$ und $60 \cdot 10^{-6}$ liegt.

Die von mir benutzten Methoden geben ganz ähnliche Zahlen sowohl für die kleinsten der von mir angewandten Scheidungskräfte (etwa von 0,08 bis 0,15 C. G. S.), als auch für die grössten (von 1,3 bis 2,3 C. G. S.). Wenn also dieselben Methoden für die Zwischenstrecke der Curve $k = f(X)$ viel grössere Werthe von k (bis zu $179 \cdot 10^{-6}$) ergeben, so sehe ich keinen Grund, gerade hier die Resultate für fehlerhaft zu halten.

Als die wichtigste Fehlerquelle in meinen, sowie in Hrn. Borgmann's Messungen scheint Hr. Eaton „die in der Lösung selbst inducirten Ströme“ (p. 229 und 244) zu betrachten. In den Fällen, wo die Messung von k vermittelt Inductionsströme (an einem entfernten Galvanometer) geschah, ist indess jene Fehlerquelle gar nicht vorhanden, da ja die Integralwirkung einer durch einen momentanen Inductionstoss erregten secundären Induction gleich Null ist. Da, wo eine directe ponderomotorische Wirkung der magnetisirten Flüssigkeit auf das Galvanometer beobachtet

arbeit, sondern auch in derjenigen deutschen Handschrift, welche den Hrn. Herausgebern mitgetheilt war, und welche Hr. Borgmann mir freundlichst zukommen liess.

1) v. Ettingshausen, Wien. Ber. 85. (II. Abth.) p. 73. 1882.

2) Bei Arndtsen von $X = 20,3$ an; bei Hrn. Borgmann, nach seiner gefl. brieflichen Mittheilung, von 40 bis 59, bei Schuhmeister von 27,1 (für die Mitte des magnetischen Feldes), bei v. Ettingshausen von 14,2 an (C. G. S.)

wurde, könnte jene Fehlerquelle nur dann von Einfluss sein, wenn man den ersten Ausschlag beobachten wollte; die Ruhelage des Magnets ist aber von jener Wirkung frei.

Nach allem Gesagten bin ich wohl berechtigt, die von mir behauptete Veränderlichkeit der Magnetisirungszahl des Eisenchlorids und die Existenz eines Maximums derselben, als keineswegs widerlegt zu betrachten.¹⁾

Zum Schluss will ich ein Paar Worte über diamagnetische Körper hinzufügen. Zuerst bemerke ich, dass die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe von k für Wismuth (bei grossen Scheidungskräften) gar nicht so schlecht übereinstimmen, wie es Hrn. Eaton scheint (p. 246).

Aus Weber's indirecten Messungen findet Hr. Prof. Stoletow für $-k \cdot 10^{-6}$ die Werthe 14,6, resp. 14,9.²⁾

Aus Christie's Messungen folgt 14,6.

In seiner oben schon citirten sorgfältigen Arbeit findet Hr. Prof. v. Ettingshausen (nach der zweiten Methode,

1) In den Resultaten von Arndtsen und v. Ettingshausen für Eisenchlorid sehe ich eine zwar geringe, aber ziemlich regelmässige Abnahme von k mit wachsender Scheidungskraft: Arndtsen findet für $10^6 k$ die Werthe 59,87; 59,05; 56,27; 56,07 für Scheidungskräfte 20,3; 34,2; 46,6; 54,3; 67,8; v. Ettingshausen gibt 59; 57; 57; 56 für Kräfte 14,2; 29,7; 53,2; 77,0. Die Zahlen der beiden Beobachter stimmen sehr gut überein.

2) Um die Werthe von k für die Weber'schen Eisenstäbe zu schätzen, benutzte Hr. Stoletow zwei Tabellen: die eine ist von Kirchhoff (Ges. Abhandl., p. 229) aus Weber's Versuchen berechnet; die andere (wo auch grössere Argumente vorkommen) von Hrn. Stoletow selbst (Pogg. Ann. 146. p. 443) nach den Versuchen von v. Quintus Icilius. Für die erste Weber'sche Messung (Maassbest. über Diamagn., p. 575) — wo $X = 629,9$; $S = 1/138\,780$; Verhältnisszahl von Eisen und Wismuth für gleiche Massen = 1470000, — ist k (Eisen) nahezu 17, fgl. k (Wismuth) = $-17 \cdot 9,8/7,78 \cdot 1/1470000$. Für den anderen Fall ($X = 3012$, $S = 1/9747$, Verhältnisszahl = 360740) ist k (Eisen) etwa = 4,25, fgl. k (Wismuth) = $-4,25 \cdot 9,8/7,78 \cdot 1/360740$. Die Rechnung ist gewiss nicht ganz zuverlässig, da die Werthe von k für verschiedene Eisensorten sehr viel variiren. Hr. v. Ettingshausen (a. a. O., p. 40) findet für einen anderen Weber'schen Wismuthsstab $k = -16,4 \cdot 10^{-6}$ (dieselbe Zahl auch bei Jenkin, Electr. u. Magn. ed. 1873, p. 125.

die er für die sicherste hält, 13,99; 14,54; 13,48, für drei verschiedene Wismuthstäbe.¹⁾

Da das Wismuth in den meisten Fällen Spuren von Eisen enthielt (bei Christie z. B. bis 0,06₀), so ist die nahe Coincidenz der Zahlen sehr merkwürdig. Sie scheint darauf hinzudeuten, dass das Eisen hier als *schwach magnetisierbar* erscheint; sonst würde ja die beobachtete Zahl k je nach dem zufälligen Eisengehalt sehr verschieden ausfallen.²⁾ Es wäre interessant, Legirungen von Wismuth mit kleinen aber bekannten Quantitäten Eisen zu untersuchen.

Eine kleine Abnahme von k mit wachsender Scheidungskraft lässt sich in Hrn. v. Ettingshausen's Zahlen in den meisten Fällen bemerken. Nach Hrn. Schuhmeister treten bei anderen diamagnetischen Stoffen Aenderungen von k (Abnahme für Flüssigkeiten, Zunahme für Gase) ganz deutlich hervor.

Es ist von Interesse, das Verhalten des Wismuths bei viel kleineren Scheidungskräften zu verfolgen. Eine solche Untersuchung hoffe ich bald nach einer von Hrn. Stoletow ersonnenen Methode ausführen zu können.

Moskau, im März 1882.

1) Die abweichenden Resultate von Hrn. Jacques für krystallinisches Wismuth ($-14,3 \cdot 10^{-9}$ und $-12,6 \cdot 10^{-9}$) sind offenbar mit einem Rechnungsfehler behaftet, wie auch Prof. Rowland anerkennt (s. bei von Ettingshausen, a. a. O. p. 39, Anm.). Vielleicht ist nur der Decimal-factor fehlerhaft angegeben (10^{-9} statt 10^{-6}).

2) Stellen wir uns vor, es seien im Wismuth kleine Eisentheilchen enthalten, die wir der Einfachheit wegen als Kügelchen betrachten wollen. Setzen wir voraus, dass durch die wirkende Scheidungskraft die beiden Metalle gerade so magnetisirt werden, als ob jedes für sich allein da wäre. Das magnetische Moment einer Kugel per Einheit Volumen und Einheit Scheidungskraft ist $1/(4\pi/3 + 1/k)$; bei mässigen Scheidungskräften, wo $1/k$ gegen $4\pi/3$ vernachlässigt werden kann, wird daraus $3/4\pi = 0,239$ (Hr. Haubner, Wien. Ber. S3. II. Abth. p. 1178, findet aus seinen Versuchen mit Eisenpulvern 0,22). Ist also der Eisengehalt = 0,01₀ nach Volumen (oder 0,008₀ nach Gewicht), und ist die scheinbare Magnetisirungszahl des Wismuths = $-14 \cdot 10^{-6}$ gefunden worden, so muss das wahre k (Wismuth) = $-(24 + 14) \cdot 10^{-6} = -38 \cdot 10^{-6}$ sein. Bei doppeltem Eisengehalt wäre das Wismuth schon paramagnetisch.

V. *Einige Versuche über Diffusion von Gasen
durch den Hydrophan von Czernowitza;
von G. Hüfner.*

(Hierzu Taf. III Flg. 6 u. 7.)

Vor einer Reihe von Jahren hat mein hochverehrter Freund und College, Hr. Prof. von Reusch, in diesen Annalen¹⁾ einige Beobachtungen mitgetheilt, denen zufolge sich der Hydrophan von Czernowitza als ein vorzüglich geeignetes Medium für Diffusionsversuche mit Gasen erwiesen hatte. Eingehendere Untersuchungen sind indessen mit dem interessanten Materiale nicht vorgenommen worden; hauptsächlich wohl deshalb, weil von demselben kaum einem der Forscher, die sich mit dergleichen Fragen befassen mochten, ausreichende Stücke zu Gebote standen. Graham selber, dem Reusch einige Platten davon zugesandt hatte, ist gestorben, wahrscheinlich noch ehe er mit denselben zu experimentiren begonnen hatte. Unterdessen haben sich unsere Vorstellungen vom ganzen Diffusionsvorgange im Vergleiche mit den von Graham gehegten sehr wesentlich geändert. War schon durch Bunsen's Untersuchungen über die Diffusion von Gasen durch Gypsdiaphragmen²⁾ die Gültigkeit der von Graham in all' jenen Vorgängen vermutheten Gesetzmässigkeiten sehr stark erschüttert, so musste dies in erhöhtem Maasse seit den Beobachtungen Mitchell's und Draper's über den Durchgang von Gasen durch Kautschukmembranen und andere häutige Scheidewände der Fall sein, welche darauf hindeuteten, dass man es hier gleichzeitig mit einer Absorption von Gasen durch jene Medien, und zwar mit einer electiven Absorption zu thun habe.

Ich werde im Folgenden einige Versuche über Gasdiffusion und Gasabsorption mittheilen, die ich mit den wenigen Hydrophanplättchen angestellt habe, welche noch im Besitze des hiesigen physikalischen Cabinets verblieben sind, und die mir mein hochverehrter College von Reusch freundlichst zur Benutzung überlassen hat. Rücksichtlich der Behand-

1) v. Reusch, Pogg. Ann. 124. p. 431—448. 1865.

2) Bunsen, Gasometr. Methoden. Braunschweig 1857. p. 209—246.

lungsweise des Hydrophans zum Zwecke der Herstellung dünner Platten, besonders wegen des Schleifens und Polirens derselben, verweise ich auf die Beobachtungen und Vorschriften, welche Reusch in der genannten Abhandlung gegeben hat.¹⁾

1. Um über die Diffusion verschiedener Gase durch eine Hydrophanplatte Versuche anzustellen, bediente ich mich eines Apparates, der im wesentlichen nach dem Muster des Bunsen'schen Diffusiometers²⁾ gebaut ist, dessen Einrichtung und Gebrauch ich hier als allgemein bekannt voraussetzen darf. Nur die Form der gläsernen Theile, in welchen die Diffusion selber vor sich geht, hatte um der besonderen Gestalt des benutzten Mediums, der Hydrophanplatten, willen eine unwesentliche Aenderung erfahren müssen.

Die graduirte und calibrirte Glasröhre *d* (Fig. 6) trägt nämlich an ihrem oberen, weiteren Ende einen konischen Aufsatz *o*, auf dessen glattgeschliffene Ränder das Hydrophanplättchen *p* (von 0,4 mm Dicke) mittelst einer Auflösung von Canadabalsam in Aether luftdicht aufge kittet ist. Ueber dem ganzen konischen Ansätze aber befindet sich, luftdicht aufgeschliffen, die gläserne Kappe *k*, durch deren einander gegenüberstehende und mit Glashähnen versehene Röhrenstücke *b* und *c* das unmittelbare Ueberleiten eines Gasstroms über die Platte ermöglicht wird. Wie beim Bunsen'schen Instrumente trägt das graduirte Rohr ferner ein seitliches, durch den Hahn *r* verschliessbares Ableitungsröhrchen *g*, durch welches sich einmal das Rohr mit verschiedenen Gasen füllen, und durch welches sich andererseits, wenn es nöthig erscheint, zu verschiedenen Zeiten des Versuchs leicht etwas Gas zum Zwecke der Analyse schöpfen lässt.

Es kamen im Verlaufe der Untersuchung zweierlei solcher Röhren zur Verwendung:

1) solche, bei denen der Durchmesser der mit der Platte bedeckten Oeffnung grösser (etwa doppelt so gross), und 2) solche, bei denen derselbe kleiner ist als der Durchmesser des unteren, graduirten und calibrirten Röhrenstücks, aber

1) a. a. O. p. 432.

2) Bunsen, Gasometr. Methoden. I. Aufl. p. 211.

immer noch ebenso gross wie bei der ersten Art. Jene dienten zu denjenigen Versuchen, wo es galt, die Geschwindigkeit des Durchtritts der einzelnen Gase zu messen; letztere da, wo es darauf ankam, dem Rohre in verschiedenen Perioden des Versuchs eine Gasprobe zum Zwecke der Analyse zu entnehmen.

2. Versuche über den Einfluss des Druckes auf die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Gase durch die Platte strömen. — Das Verfahren ist das Bunsen'sche. Man lässt Gas unter verschiedenen Drucken durch die Platte hindurch in die Röhre diffundiren, welche schon vorher mit dem gleichen Gase theilweise gefüllt ist. Der Bau des Apparates, besonders die Qualität und Befestigungsweise der Platte bringen es mit sich, dass, wenn das angewandte Gas nicht gerade atmosphärische Luft sein darf, die vorherige Füllung des Rohres mit dem Gase etwas grössere Sorgfalt und längere Zeit erfordert, als dies in Bunsen's Versuchen mit dem unausweichlich befestigten Gypspfropfe nöthig gewesen. Um die Füllung mit einem anderen Gase zu bewerkstelligen, senkt man bei geöffnetem Hahne *r*, während das einzufüllende Gas gleichzeitig durch die Kappe strömt, das Rohr bis *q* in Quecksilber, schliesst alsdann *r* und setzt nun auch *q* mittelst eines Zweigrohres mit dem Gasometer oder Gasentwicklungsapparate in Verbindung, aus welchem das gewünschte Gas einströmen soll. Dann öffnet man *r* von neuem und hebt das Rohr in dem Maasse aus dem Quecksilber heraus, als Gas in das erstere eindringt. Ist das Rohr ganz mit Gas gefüllt, so trennt man *p* wieder vom Gasometer und senkt es bei geöffnetem Hahne *r* von neuem tief ins Quecksilber ein, um den gasigen Inhalt abermals grösstentheils auszutreiben. Mit diesem Entleeren und Wiederfüllen fährt man so lange fort, bis man annehmen darf, dass das ursprünglich vorhandene Gas bis auf Spuren von dem neuen verdrängt ist, und lässt dann am Ende, um auch diese Spuren zu entfernen, noch etwa 5—10 Minuten lang einen raschen Strom des letzteren durch die Röhre streichen, derart, dass es durch die untere Oeffnung dicht über der vibrirenden Quecksilberoberfläche entweichen muss.

Während alledem streicht auch durch die Kappe über die Platte hin das gleiche Gas. Alle diese Operationen sind nöthig, weil der Hydrophan nicht in gleich hohem Maasse für Gase durchlässig ist wie ein Gypsfropfen, es also auch nicht, wie in Bunsen's Versuchen, gelingen kann, durch blosses Einsenken des Rohres in Quecksilber bei geschlossenem Hahne r alles Gas in kürzester Zeit und, ohne die Platte oder ihre Befestigung zu gefährden, nur durch sie hinauszupressen. Der continuirliche Gasstrom durch die Kappe aber ist nothwendig, weil meinem Apparate bei der ganz anderen Einrichtung und der absichtlichen Vermeidung allen Kautschuks die Bunsen'sche Stopfvorrichtung fehlen muss, durch welche jedem von aussen kommenden fremden Gase der unmittelbare Zutritt zu der Platte verwehrt werden kann. Die Herstellung einer Druckdifferenz geschieht in der Weise, dass man das bis zum Ansätze q in Quecksilber eintauchende Rohr bei geschlossenem Hahne r rasch, und ohne den Gasstrom durch die Kappe zu unterbrechen, emporzieht und dadurch eine Quecksilbersäule im Innern des Rohres über das äussere Quecksilberniveau mit emporhebt. Um aber diese Drucksäule während der ganzen Versuchsdauer in constanter Höhe zu erhalten, bedient man sich des von Bunsen empfohlenen, auf dem äusseren Quecksilberniveau ruhenden, cylinderförmigen Schwimmers aus Cartonpapier, der zwei oder drei Paare einander gegenüberliegender Fenster besitzt, deren untere Ränder sich in genau gemessener Höhe über der Basis des Cylinders befinden. Durch diese Fenster hindurch beobachtet man mittelst Fernrohrs den Stand des Quecksilbers im Diffusiometer. Streicht nun ein Strom vom selben Gase, das sich im Rohre befindet, unmittelbar über die Platte hinweg durch die gläserne Kappe, so sinkt alsbald das Niveau des Quecksilbers im Rohre, und wenn dann der Meniscus der inneren Quecksilbersäule eben mit dem unteren Rande eines der Fenster zusammenfällt, so vermag man diesen Stand dadurch constant zu erhalten, dass man das Diffusiometerrad dreht und damit das Rohr in eben dem Maasse aus dem Quecksilber heraushebt, als das Quecksilber im Innern des Rohres sinkt. Man hat nun nur noch die Zeit zu beob-

achten, während welcher fünf oder auch zehn Theilstriche der allmählich gehobenen Röhre am Fensterrande vorbeipassiren. Um eine möglichst scharfe und auch zur Nachtzeit ausführbare Ablesung zu gestatten, war das Brett des Diffusiometers, vor welchem die Glasgefäße stehen¹⁾, in meinen Versuchen gleichfalls mit einem Fenster versehen, durch welches das Licht einer Petroleumlampe von hinten her auf das Diffusionsrohr fiel. Damit nun die verschiedenen Theile des Apparates nicht etwa durch die von der Lampe ausgestrahlte Wärme ungleich erwärmt würden, war in dieses Fenster eine 2 cm dicke, aus einem Guttapercharinge und zwei Glasplatten gebildete, mit Wasser gefüllte Linse eingeschoben, welche vom Lampenlichte passirt wurde. Das letztere musste ausserdem noch eine mattgeschliffene Glasplatte durchdringen, die davon wie eine helle Scheibe beleuchtet erschien, und von welcher sich nunmehr Theilstriche, Meniscus und Fensterrand des Schwimmers in der entschiedensten Weise abhoben.

Heisse der auf 0° reducirte Barometerstand P , die ebenfalls auf 0° reducirte Höhe der inneren Quecksilbersäule p , die Beobachtungszeit in Secunden t und das während derselben in die calibrierte Röhre eingetretene beobachtete Gasvolumen V , so ist die Einströmungsgeschwindigkeit C , ausgedrückt durch das in der Zeiteinheit eingeströmte und auf den Druck 1 reducirte Gasvolumen:

$$(1) \quad C = \frac{(P - p) V}{t}.$$

Wasserstoff in Wasserstoff.			Sauerstoff in Sauerstoff.		
	I.	II.		I.	II.
Temperat.	23,1°	23,1°	Temperat.	21,5°	21,6°
P	0,7238	0,7238	P	0,7314	0,7314
p	0,0299	0,0448	p	0,0299	0,0448
t	532,0	400,8	t	1274,0	1026,0
V	35,0	40,0	V	20,0	25,0
C	0,04566	0,06776	C	0,01101	0,01673
$\frac{C}{p}$	1,527	1,511	$\frac{C}{p}$	0,368	0,373

¹⁾ Vgl. die Abbildung in den Gasometrischen Methoden. I. Aufl. p. 211.

Kohlensäure in Kohlensäure.			Luft in Luft.		
	I.	II.		I.	II.
Temperat.	21,4°	21,4°	Temperat.	21,0°	21,6°
<i>P</i>	0,7274	0,7274	<i>P</i>	0,7289	0,7289
<i>p</i>	0,0299	0,0448	<i>p</i>	0,0299	0,0448
<i>t</i>	678,0	879,0	<i>t</i>	1417,0	697,0
<i>V</i>	10,0	20,0	<i>V</i>	20,0	15,0
<i>C</i>	0,01029	0,01553	<i>C</i>	0,009866	0,01471
$\frac{C}{p}$	0,344	0,346	$\frac{C}{p}$	0,329	0,328

Zu diesen Versuchen ist noch Folgendes zu bemerken. 1) Der angewandte Sauerstoff war direct aus chlorsaurem Kali bereitet und in einem Gasometer über luftfreiem Wasser aufgefangen worden; 2) das Wasserstoffgas wurde aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und hierauf der Reihe nach erst mit übermangansaurem Kali, dann mit Kalilauge, sodann mit destillirtem Wasser und zuletzt mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen; 3) die Kohlensäure, durch Salzsäure aus Kalkspath gewonnen, wurde erst durch eine Lösung von kohlensaurem Natron und zuletzt gleichfalls durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. 4) Auch die Luft strömte aus einem Gasometer heraus und kam, ebenso wie alle übrigen Gase, mit der Hydrophanplatte nicht eher in Berührung, als bis sie durch Schwefelsäure getrocknet worden. In den Pausen zwischen den verschiedenen Versuchsreihen ging die Reinigung der Hydrophanplatte von dem zuletzt diffundirten Gase immer nur langsam von statten; es dauerte bisweilen Stunden lang, bis das frühere Gas von dem neu angewandten vollständig verdrängt war, und bis einige Gleichmässigkeit und Regelmässigkeit in den Gang der neuen Versuche kam. Immerhin zeigen die Resultate der vorstehenden Versuche deutlich genug, dass die Geschwindigkeit der Gasdiffusion durch den Hydrophan innerhalb gewisser, allerdings nicht weit gezogener Grenzen der Druckdifferenz proportional ist. Ob freilich diese Proportionalität auch für grössere Druckdifferenzen gültig bleibt, darf fraglich erscheinen.

3. Aus den oben erwähnten, im Juli des Jahres 1881 ausgeführten Versuchen hatte sich ergeben, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch den Hydrophan etwas grösser sei wie diejenige der atmosphärischen Luft. Im darauf folgenden November wurden die Versuche über Diffusionsgeschwindigkeit mit Sauerstoff und Luft wiederholt und ausserdem noch solche mit reinem Stickstoff ausgeführt. Es diente dazu der gleiche Apparat wie früher und auch dieselbe Platte (dieselbe war gar nicht abgenommen worden); die Temperatur freilich hatte sich unterdessen bedeutend niedriger gestellt. Der Stickstoff, aus atmosphärischer Luft durch Glühen mit metallischem Kupfer dargestellt und wiederum über luftfreiem Wasser aufgefangen, wurde, wie die anderen Gase, in schwefelsäure-trockenem Zustande in die Röhre gefüllt und auch über die Platte geleitet.

Sauerstoff in Sauerstoff.		Stickstoff in Stickstoff.		Luft in Luft.	
Temp. . .	8,7°	Temp. . .	8,6°	Temp. . .	8,7°
<i>P</i> . . .	0,7279	<i>P</i> . . .	0,7279	<i>P</i> . . .	0,7277
<i>p</i> . . .	0,0449	<i>p</i> . . .	0,0449	<i>p</i> . . .	0,0449
<i>t</i> . . .	1518,0	<i>t</i> . . .	1392,0	<i>t</i> . . .	1387,0
<i>V</i> . . .	35,0	<i>V</i> . . .	35,0	<i>V</i> . . .	35,0
<i>C</i> . . .	0,01575	<i>C</i> . . .	0,01718	<i>C</i> . . .	0,01718

Wie man sieht, haben diese neuen Versuche das Resultat ergeben, dass bei gleicher Druckdifferenz die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs kleiner ist wie diejenige der atmosphärischen Luft; also das umgekehrte Verhältniss wie die früheren. Dieses Ergebniss kann indess nicht Wunder nehmen in Anbetracht des Umstandes, dass beide Grössen überhaupt sehr nahe nebeneinander liegende Werthe haben, sodass jedenfalls schon geringe und vielleicht nicht einmal controlirbare Aenderungen der Versuchsbedingungen ihr wahres Verhältniss gar zu leicht zu stören im Stande sind. Eine wichtige Versuchsbedingung war ja in der That verändert, — die Temperatur. Sodann aber ist daran zu erinnern, dass der Hydrophan selber ein erstaunlich heikles Material, und dass er namentlich in hohem Maasse hygroskopisch ist.¹⁾ Indessen dürfte dafür, dass die zuletzt erhal-

1) Vgl. die Abhandlung von Reusch, l. c. p. 436.

tenen Werthe den Vorzug verdienen, der Umstand sprechen, dass auch die Geschwindigkeit des Stickstoffs grösser wie diejenige des Sauerstoffs gefunden ward; und wenn in der That die Diffusionsgeschwindigkeit eines Gasgemisches wie Luft gleich der Summe der Producte aus Partialdruck und Partialgeschwindigkeit der einzelnen Componenten ist, z. B.:

$$(2) \quad C_l = p_n C_n + p_o C_o,$$

worin C_l , C_n , C_o die Geschwindigkeiten der Luft, des Stickstoffs und des Sauerstoffs, p_n und p_o die Partialdrücke des Stickstoffs und Sauerstoffs in der Luft bedeuten, so ist das durch den Versuch gefundene Resultat ein leidlich zufriedenstellendes:

	direct gefunden	nach Gleich. (1) ber.
C_l	0,0172	0,0169

4. Der Graham'sche Satz, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Gase sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus deren specifischen Gewichten verhalten, dürfte zwar nach dem oben bereits Angeführten kaum noch ernsthafte Vertheidiger finden; immerhin ist es doch interessant genug, die von mir am Hydrophan gefundenen Werthe mit den nach Graham's Hypothese verlangten zu vergleichen. C_h bedeutet im Folgenden die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, C_k diejenige der Kohlensäure; die übrigen Zeichen behalten ihre bereits oben angegebene Bedeutung. Alle Werthe für C beziehen sich natürlich auf eine gleich grosse Druckdifferenz, und zwar auf eine solche von 0,0449 mm.

	Gefunden	Nach Graham verlangt	
C_h	0,06776	$\sqrt{1,1056}$	nach im Juli bei einer mittleren Temperatur von 22° ausgeführten Versuchen.
C_o	0,01673 = 4,0502	$\sqrt{0,0692}$	
C_o	0,01673	$\sqrt{1,5202}$	
C_k	0,01553 = 1,077	$\sqrt{1,1056}$	
C_n	0,01718	$\sqrt{1,1056}$	nach im November bei 8,7° ausgeführten Versuchen.
C_o	0,01575 = 1,090	$\sqrt{0,9713}$	
C_o	0,01575	$\sqrt{1,0000}$	
C_l	0,01688 = 0,933	$\sqrt{1,1056}$	

Man sieht, dass auch die vorstehenden Versuche Zahlenwerthe geliefert haben, die sich den verlangten annähern, und die man daher wohl noch als Stützen der von Graham gehegten Anschauung anführen könnte. Es wird sich indessen aus dem Folgenden ergeben, dass der Diffusionsvorgang beim Hydrophan wie beim Kautschuk durch Absorptionsvorgänge complicirt ist.

5. Um zu erfahren, wie sich das Verhältniss der Diffusionsgeschwindigkeiten gestalten würde, wenn man zwei verschiedene Gase gegen einander, z. B. Wasserstoff gegen Sauerstoff diffundiren liesse, wurde das Diffusionsrohr mit Wasserstoffgas gefüllt und nunmehr über die Platte ein Strom von Sauerstoff geleitet. Es wurde ausserdem wie in Bunsen's entsprechenden Versuchen dafür Sorge getragen, dass die Quecksilberniveaus während des ganzen Verlaufes der Diffusion innen und aussen soviel wie möglich gleich blieben, dass namentlich das innere Niveau während der ganzen Beobachtungszeit höchstens $\frac{1}{10}$ eines Millimeters über das äussere hervorragte, — eine Bedingung, deren Einhaltung durch regelmässiges aber langsames Drehen des Diffusimeterrades mit Leichtigkeit zu erreichen ist. Nun ist es, wie Bunsen gezeigt hat, gar nicht möglich, durch blosse Beobachtung des Quecksilberstandes festzustellen, ob in einer gewissen Periode des Diffusionsvorganges, wo das Quecksilber nicht mehr steigen will, sondern für einige Zeit stille steht, überhaupt noch eine Diffusion von Gas von innen nach aussen stattfindet; denn allerdings kann dann schon durch die geringste, nicht mehr wahrnehmbare Druckdifferenz ebenso viel Gas von aussen durch die Platte gepresst werden, als von innen durch Diffusion austritt. Man wird also das Verhältniss der bei der Diffusion ein und austretenden Gasvolumina nicht, wie es früher geschah, aus dem anfangs in der Diffusionsröhre vorhandenen und dem nach eingetretenem Stillstande der Quecksilbersäule übrig bleibenden Gasvolumen bestimmen können. Welches dieses Verhältniss sei, wird sich vielmehr nur durch eine Analyse des in letzterem Zeitpunkt im Rohre vorhandenen Gasgemisches feststellen lassen.

Ich habe nun bei einem solchen Versuche, wo Wasser-

stoff nach aussen und Sauerstoff ins Rohr hinein diffundirte, zu zwei verschiedenen Zeitpunkten der Diffusion etwas Gas aus dem Rohre entnommen und analysirt. Zu diesem Versuche benutzte ich, wie oben bemerkt, ein etwas weiteres Diffusionsrohr, dessen gasiger Inhalt bedeutend genug ist, um ausser dem Verluste durch Diffusion auch noch den, der durch zweimalige Gasentnahme aus dem Ansätze q entsteht, ohne Gefahr für die Möglichkeit einer genauen Ablesung zu ertragen. Um letzteres bei der von mir verwandten Einrichtung des Diffusiometers, d. h. beim Mangel des Bunsen'schen Stopfapparates, dessen Anbringung hier nicht thunlich war, dennoch zu können, bedient man sich des Kunstgriffes, dass man im Momente, wo die Diffusion still stehen soll, durch Oeffnung eines Quetschhahnes, der sich an einer Hebevorrichtung befindet, welche ihrerseits vermittle eines Zweigrohres mit dem Gasleitungsrohre in Verbindung steht, soviel Quecksilber aus einem höher stehenden Gefässe in die Kappe und auf die Platte laufen lässt, dass letztere davon vollständig bedeckt wird. Auf solche Weise ist der Zutritt zur und der Durchgang von Gasen durch die Platte plötzlich ebenso aufgehoben, wie durch den eingeschliffenen Glasstopfen Bunsen's, und man kann jetzt durch Eindrücken des Rohres in Quecksilber leicht soviel Gas bei q herausdrängen, als zur Analyse hinreichend ist. Soll hierauf die Diffusion wieder in Gang gesetzt werden, so entfernt man das Quecksilber rasch durch gelindes Neigen des Apparates, während der Sauerstoffstrom bereits wieder durch die Kappe streicht. Auf ebensolche Weise wird eine zweite Gasprobe geschöpft, nachdem erst die Diffusion wieder längere Zeit im Gange gewesen.

Im ersten Versuche dieser Art betrug das Volumen des im Rohre enthaltenen Wasserstoffs im Momente, wo die Diffusion begann, 47,67 ccm. Als sich hierauf die Gasmenge unter constant gehaltenem Drucke durch Diffusion bis auf 38,67 ccm vermindert hatte, wurde eine Gasprobe geschöpft, die sich folgendermassen zusammengesetzt zeigte.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Angewandtes Gas	61,2	0,3007	13,6°	17,53
Nach der Explosion	49,1	0,2854	15,5°	13,26

I.

Wasserstoff	=	16,11
Sauerstoff	=	1,42
		17,53

Die 38,67 ccm des im Rohre enthaltenen Gasgemisches bestanden demnach aus 35,54 ccm Wasserstoff und 3,13 ccm Sauerstoff. Also betrug die Menge des vom Anfange der Diffusion an bis zum Momente der Gasentnahme ausgetretenen Wasserstoffs $47,67 - 35,54 = 12,13$ ccm, gegen 3,13 ccm eingetretenen Sauerstoffs; und es ergibt sich somit für das Verhältniss der bis dahin ausgetauschten Gasvolumina der Werth $12,13/3,13 = 3,87$, also ein geringerer Werth, als der von Graham verlangte: 3,99. Die Diffusion wurde nun fortgesetzt und nach etwa 10 Minuten eine neue Gasprobe genommen. Das Gasvolumen hatte am Anfange der zweiten Diffusionsperiode 30,85 ccm betragen, und als die Probe geschöpft wurde, nur noch 23,10 ccm. Das Resultat der zweiten Analyse war folgendes:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Angewandtes Gas	65,2	0,3023	15,6°	18,66
Nach der Verpuffung	18,5	0,2554	15,6°	4,37

II.

Wasserstoff	. .	13,90
Sauerstoff	. . .	4,76
		18,66

Das im Augenblicke der Unterbrechung der Diffusion vorhandene Gasvolumen von 23,10 bestand also aus 5,89 Sauerstoff und 17,21 Wasserstoff. Nun waren aber laut dem Ergebniss der ersten Analyse in dem Anfangsvolumen 30,83 enthalten gewesen, 2,495 Sauerstoff und 28,335 Wasserstoff: folglich waren während der zweiten Diffusionsperiode ausgetreten $28,335 - 17,210 = 11,125$ Wasserstoff, und eingetreten $5,890 - 2,495 = 3,395$ Sauerstoff. Das Verhältniss

der ausgetauschten Gasvolumina hatte sich demnach in dieser zweiten Diffusionsperiode geändert; denn es war nur noch $11,125/3,395 = 3,28$.

Da in Bunsen's, mit Gyps angestellten Versuchen das Verhältniss der bezüglichen Gasvolumina während der ganzen beobachteten Diffusionsdauer constant blieb, so konnte der Verdacht aufsteigen, dass die Ursache der Aenderung des bewussten Verhältnisses in meinen Versuchen durch die Versuchsweise selbst, und zwar namentlich durch die Manipulationen verschuldet sei, durch welche unmittelbar vor Beginn der zweiten Diffusionsperiode die Platte von dem über ihr liegenden Quecksilber gereinigt wurde. In der That konnte während dieser, wenn auch nur wenige Secunden in Anspruch nehmenden Manipulationen der Stand des Quecksilbers im Rohre nicht beobachtet, der Druck nicht constant erhalten werden.

Um diese etwaige Fehlerquelle zu vermeiden, wurde nunmehr das fragliche Verhältniss in zwei getrennten Versuchen ermittelt. In einem nahm man die Gasprobe schon nach dem ersten Drittel des ganzen Diffusionsverlaufs, im zweiten Versuche erst gegen das Ende desselben. Beide Versuche wurden mit dem gleichen Apparate und den gleichen Gasen, und, soweit dies mit Hülfe des Diffusiometerrades möglich war, unter Einhaltung desselben Druckes ausgeführt.

Nach der Analyse der dem ersten Versuche entnommenen Gasprobe war das Verhältniss $H_2/O_2 = 3,80$; nach der zweiten $= 3,62$. Also sprechen auch diese Werthe dafür, dass sich das Verhältniss der durch den Hydrophan ausgetauschten Gasvolumina im Verlaufe der Diffusion ändert, und dass zwar dieser Quotient gegen das Ende zu kleiner wird.

Bunsen führte derartige Versuche mit einem Rohre aus, das in Wasser stand, — ein Umstand, der ihm gestattete, die Bedingung steter Gleichheit des Druckes im Inneren des Diffusionsrohres mit grösserer Schärfe einzuhalten. In meinen Versuchen stand, wie schon bemerkt, das Diffusionsrohr stets in Quecksilber; ein Versuch, das Experiment über Wasser auszuführen, zeigte, dass man sich

damit die Frage nur complicire. Stellt man den Versuch über Quecksilber an, so werden, wie bekannt und wie vorauszusehen, die Zeiten, innerhalb deren sich bei gleichbleibendem Drucke das im Rohre vorhandene Gasvolumen (die Füllung des Rohres mit Wasserstoff vorausgesetzt) um gleiche Raumentheile vermindert, im Verlaufe der Diffusion immer länger und länger; arbeitet man dagegen mit Wasser, so werden diese Zeiten immer kürzer und kürzer, wie folgender Versuch, der über Wasser angestellt wurde, beweisen kann.

Nummer der Ablesung	Wasserstand im Diffusionsrohre	Zeit in Minuten	Dauer des Vorüberganges von je fünf Theilstreichen
1	140	—	—
2	135	2' 34"	2' 34"
3	130	5' 2"	2' 28"
4	125	7' 22"	2' 20"
5	120	9' 38"	2' 16"
6	115	11' 48"	2' 10"
7	110	13' 57"	2' 9"
8	105	16' 4"	2' 7"
9	100	18' 7"	2' 3"

Das letztere Resultat scheint mir damit zusammenzuhängen, dass der Hydrophan eben so ausserordentlich hygroskopisch ist. Infolge hiervon vermindert sich während des schleunigen Austrittes des Wasserstoffgases auch noch die Tension des Wasserdampfes im Innern des Rohres, und durch diese Verminderung der Tension, vereint mit dem Austritte des Wasserstoffs, scheint nun eben jene aus der starken Abnahme der Druckdifferenzen hervorgehende Wirkung übercompensirt zu werden, welche bei Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, auch bei gleichbleibendem Drucke, eine stete Verlangsamung im Steigen des Quecksilbers zur Folge hat. Von diesem Langsamer- und immer Langsamerwerden giebt aber derselbe über Quecksilber angestellte Versuch ein Beispiel, an dessen Ende die zuletzt erwähnte zweite Gasprobe für die Analyse geschöpft wurde.

Nummer der Ablesung	Quecksilber- stand im Diffusions- rohre	Zeit zwischen je zwei Ablesungen	Nummer der Ablesung	Quecksilber- stand im Diffusions- rohre	Zeit zwischen je zwei Ablesungen
1	140,0	1' 24"		110,0	1' 40"
2	135,0	1' 29"	8	105,0	1' 47"
3	130,0	1' 31"	9	100,0	1' 42"
4	125,0	1' 36"	10	95,0	1' 50"
5	120,0	1' 35"	11	90,0	1' 54"
6	115,0	1' 38"	12	85,0	1' 54"
7	110,0		13	80,0	

Die vorstehende Tabelle giebt zugleich einen Beweis für das Vorkommen von Störungen und Unregelmässigkeiten im ganzen Diffusionsvorgange, die unter den herstellbaren Bedingungen wohl kaum vollständig zu vermeiden sind. So ist es denn auch möglich, wo nicht wahrscheinlich, dass der oben gesuchte Quotient der ausgetauschten Gasvolumina unter idealen Bedingungen während der ganzen Versuchsdauer der gleiche bleibt, und dass nur infolge der steten Druckdifferenz von etwa $\frac{1}{10}$ mm Quecksilber am Ende mehr Sauerstoff in die Röhre hinein und weniger Wasserstoff hinaus diffundirt ist, als ohne diese Druckdifferenz geschehen wäre.

6. Nun kam zum Schlusse die fundamentale Frage: Wirken beim Durchgange der untersuchten Gase durch Hydrophan vielleicht specifische Anziehungen mit, welche zwischen den Moleculen des Gases und den Porenwandungen des Hydrophans vorhanden sind? Giebt es also specifische Absorptionscoëfficienten dieses Materials für die verschiedenen Gase, — etwa wie beim Kautschuk, — oder verhält sich der Hydrophan in dieser Beziehung ganz dem Gypse gleich, bei welchem Bunsen nur die Abwesenheit solch' specifischer Absorptionen constatiren konnte?

Zu einer allseitigen Beantwortung dieser Frage wäre es nun freilich wünschenswerth gewesen, dass mir mindestens 20—25 g des kostbaren Hydrophans zu Gebote gestanden hätten; allein das Gesamtgewicht dessen, was mir aus dem hiesigen physikalischen Cabinet geliefert werden konnte, betrug nicht mehr als 3,3165 g, was bei einem specifischen Ge-

wichte von 2,158¹⁾ (8,0° C.) nur das geringe Volumen von 1,5368 cm ausmacht. — Bei einer so kleinen Grösse des mir zu Gebote stehenden Hydrophanvolumens mochte der Erfolg absorptiometrischer Versuche von vornherein wohl sehr zweifelhaft erscheinen; indessen ist es doch geglückt, auch mit diesem wenigen Materiale Resultate zu erzielen, durch welche die Hauptfrage, die nach der blossen Existenz specifischer Absorptionscoëfficienten, vollkommen, und zwar in positivem Sinne gelöst wird.

Zu den Versuchen diene ein Apparat, der im Principe dem von v. Wroblewski bei seinen Untersuchungen über die Absorption der Gase durch Kautschuk benutzten²⁾ vollständig gleich ist und sich nur in der Form und in den Grössenhältnissen von jenem unterscheidet. Derselbe besteht (s. Fig. 7) aus dem kugelförmigen Gasbehälter *a*, dem Recipienten für die Hydrophanplatten *b* und dem U-förmig gebogenen Manometerrohre *c*. Zwischen *a* und *b* ist ein gut schliessender, einfach durchbohrter Glashahn *d* eingeschaltet, während die beiden, mit aufgeätzter Millimetertheilung versehenen Schenkel des Manometers an der Rundung des *U* durch den Zweiweghahn (Schwanzhahn) *s* voneinander getrennt sind. An das offene Ende des äusseren Manometerschenkels ist ein Röhrenstück angekittet, welches seinerseits vermöge eines Glasschliffes an die Sprengel'sche Pumpe³⁾ passt und so jederzeit die luftdichte Verbindung des Apparates mit dieser vermitteln kann. Der Recipient *b* kann an seinem weiten, offenen Ende durch die aufgeschliffene Glasplatte *g* vollständig luftdicht verschlossen werden.

Vor der Ausführung des Versuchs wird der ganze Apparat, in dessen Recipienten sich die Hydrophanplatten befinden, erst vollkommen luftleer gepumpt, die Platten sodann noch während einer Nacht im Vacuum liegen gelassen und am Morgen die etwaigen Bläschen, die unterdessen noch aus dem Hydrophan ausgetreten sind, durch erneute Thätigkeit der

1) Siehe Reusch a. a. O. p. 436.

2) v. Wroblewsky, Wied. Ann. 8. p. 35. 1879.

3) Siehe meine Beschreibung einer bequemen Form der Sprengel'schen Pumpe Wied. Ann. 1. p. 629. 1877.

Spren gel-Pumpe herausgeholt. Die Evacuirung wird erst dann als vollendet angesehen, wenn das fallende Quecksilber plötzlich heftig zu hämmern beginnt, und auch nicht das geringste Bläschen im Fallrohre mehr sichtbar ist. Hierauf wird nach Schliessung des Hahnes *d* vom äusseren Schenkel des Manometers aus trocknes Gas in den Apparat geleitet. Anfangs lässt man das Gas durch den Schwanzhahn *s* ins Freie treten; sobald man aber gewiss sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Manometerschenkel vertrieben ist, dreht man den Hahn und lässt nun das Gas in die Kugel *a* einströmen. Ist dies geschehen, und ist auch der Gasraum durch neue passende Stellung von *s* von der äusseren Luft abgesperrt, so füllt man den offenen Manometerschenkel mit Quecksilber und öffnet den Hahn *s* von neuem, damit das Metall auch in den zweiten Schenkel hinübertreten kann.

Zum Zwecke der Messung des Anfangsvolumens hat man nun nicht allein den Stand beider Quecksilbersäulen an der Scala des Kathetometers abzulesen, sondern zugleich auch denjenigen der inneren Säule auf der betreffenden Manometerscala zu beobachten. Sind die Beobachtungen beendet, so öffnet man den Hahn *d* und schreitet zur zweiten Volumenbestimmung erst nach etwa 16—20 Stunden. Zum Schlusse sei bemerkt, dass der durch die Glasplatte *g* verschlossene Recipient *b* um grösserer Sicherheit willen während dieser ganzen Zeit soweit unter Quecksilber getaucht steht, dass der Luft aller Zutritt zu der Fuge vollständig versperrt ist.

Der ganze Apparat gestattet vermöge seiner Verhältnisse und namentlich wegen der Anwendung eines ziemlich engröhrigen, heberförmigen Manometers auch geringe Aenderungen des Volumens noch mit grosser Genauigkeit festzustellen.

Ich gebe im Folgenden das Beispiel eines einzelnen solchen Versuchs, der mit Kohlensäure angestellt wurde, die, wie früher, aus Kalkspath und Salzsäure gewonnen, mit kohlensaurem Natron gewaschen und mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet war. Dabei bedeutet:

- t* die Temperatur,
- b* den herrschenden Barometerstand,
- θ* die Temperatur des Barometers.

b'	die Niveaudifferenz der beiden Quecksilbersäulen im Manometer,	
V	das beobachtete Gasvolumen,	} vor der Absorption;
P	den Druck,	
V_{om}	das auf 0° u. 1 m Druck reduc. Gasvolumen,	
v	das Volumen der Hydrophanplatten,	
V'	das beobachtete Gasvolumen,	} nach der Absorption.
P	den Druck,	
V'_{om}	das auf 0° u. 1 m Druck reduc. Gasvolumen,	

Vor der Absorption	Nach der Absorption
$t = 7,2^{\circ}$	$t = 7,3^{\circ}$
$b = 0,7273$	$b = 0,7334$
$\vartheta = 10,0^{\circ}$	$\vartheta = 15,0^{\circ}$
links ¹⁾ = 679,05	links = 667,0
rechts = 689,10	rechts = 785,0
$b' = -10,05$	$b' = -118,0$
Thlg $r = 22,0$	Thlg $r = 118,8$
$V = 128,92$	$V' = 140,88$
$P = 0,7160$	$p = 0,6136$
$V_{om} = 89,93$	$V'_{om} = 84,22$

$$v = 1,5368.$$

Definirt man den Absorptionscoëfficienten, α , eines Gases für einen absorbirenden Körper, wie ich es früher gethan²⁾, ganz allgemein und ohne Rücksicht auf irgend welchen Druck. als das Verhältniss des absorbirenden Körpervolumens zum absorbirten Gasvolumen, das letztere reducirt auf 0°, so ergibt sich im vorliegenden Falle der Werth desselben für eine bestimmte Temperatur aus der Gleichung:

$$(3) \quad \alpha = \frac{V_{om} - V'_{om}}{p v}.$$

Der Absorptionscoëfficient, α , der Kohlensäure für den Hydrophan ist demnach bei der Temperatur 7,25°:

$$\alpha = 6,05.$$

1) „Links“ bedeutet hier immer den Quecksilberstand im äusseren Manometerschenkel, abgelesen an der Kathetometerscala; „rechts“ denjenigen im inneren Schenkel.

2) Hüfner, Wied. Ann. 1. p. 633. 1877.

Folgende Tabelle enthält die Resultate der verschiedenen, mit verschiedenen Gasarten ausgeführten Absorptionsversuche zusammengestellt.

Gasart	Temperatur	Absorptionscoefficient	Gasart	Temperatur	Absorptionscoefficient
Kohlensäure	4,5°	5,375	Wasserstoff	11,4°	0,03898
	7,1°	5,992		11,8°	0,05106
	7,3°	6,050	Sauerstoff	10,2°	0,8292
	9,8°	7,031			
	10,3°	7,067			
	10,4°	6,911	Luft	10,2°	0,7938
	13,1°	6,226			

Ich bemerke, dass in den Zwischenpausen zwischen den Versuchsreihen mit verschiedenen Gasen die Hydrophanstücke immer erst wieder für einige Stunden in Alkohol-Aether gelegt und nach dessen Verdunstung gelinde in einem trocknen Porzellanschälchen erhitzt wurden. Hinsichtlich des Wasserstoffs habe ich nachzutragen, dass ich seinen Absorptionscoefficienten in zwei (bei 8,6° und bei 5,5° angestellten) Versuchen sogar = 0 fand; gewiss ein Beweis dafür, dass derselbe in Wirklichkeit eine sehr kleine Grösse ist.

Da übrigens bei der Kleinheit des absorbirenden Hydrophanvolumens absolut genaue Bestimmungen der gesuchten Grössen ja doch nicht zu erwarten waren, so habe ich auch die Vervielfältigung der Versuche bei verschiedenen Temperaturen unterlassen. Die ohnedies erlangten Resultate sind schon bemerkenswerth genug. So ist namentlich die Beobachtung interessant, dass der Absorptionscoefficient der Kohlensäure anfangs mit steigender Temperatur wächst, um dann von 10° aufwärts wieder abzunehmen; aber wichtiger ist es zu sehen, dass gerade dasjenige Gas, das am raschesten durch den Hydrophan diffundirt, den geringsten Absorptionscoefficienten aufweist, während von den drei übrigen Gasen, deren C-Werthe (siehe oben p. 258 u. 260) doch einerlei Grössenordnung angehören, nur Sauerstoff und Luft auch annähernd gleiche Absorptionscoefficienten besitzen; die Kohlensäure aber einen nahezu zehnmal so grossen; — welch' letztere Thatsache es nun auch verständlich macht, weshalb bei keinem der untersuchten Gase soviel Zeit verfliesst, ehe Regelmäs-

sigkeit in den Gang der Diffusion bei constanten Druckdifferenzen kommt, als gerade bei der Kohlensäure.

7. Schliesst man sich der neuerdings von v. Wroblewski¹⁾ gehegten und vertheidigten Vorstellung an, dass sich Gase in absorbirenden Substanzen nach den Gesetzen der Wärmeleitung in festen Körpern verbreiten, so ist die auf 0° und 1 m Druck reducirte Gasmenge Q , welche in der Zeiteinheit bei einer bestimmten Temperatur durch eine absorbirende Substanz diffundirt, abhängig, 1) von der Grösse der Oberfläche des absorbirenden Mediums, Ω , 2) vom Sättigungsunterschiede, u , auf beiden Seiten der Platte; sie wird ferner 3) abhängen von der Dicke des absorbirenden Mediums, d , und 4) von einem gewissen specifischen Widerstande, w , der durch die Natur des absorbirten Gases bedingt ist. Letzteren beiden Grössen wird sie umgekehrt, der erstgenannten direct proportional sein.

Da nun der Grad der Sättigung, S , seinerseits bedingt ist durch den Werth des für die bezügliche Temperatur gültigen Absorptionscoefficienten α_ϕ , sowie durch den Druck b , unter welchem die Absorption erfolgt, ausgedrückt in mm Quecksilber und bezogen auf 1 m Quecksilberdruck als Einheit, also $S = \alpha_\phi b$; und da ferner der Sättigungsunterschied auf beiden Seiten der Platte, u , $= \alpha_\phi (b - b')$, worin b' den Druck im Innern des Rohres bedeutet, daher auch $= \alpha_\phi p$, d. h. dem Druckunterschiede proportional ist, wie er z. B. in den unter § 2 beschriebenen Versuchen gesetzt wurde, so hat man:

$$(4) \quad Q = \alpha_\phi p \cdot \frac{\Omega}{dw}.$$

Auf p. 257 wurde das in der Zeiteinheit in die Diffusionsröhre eingeströmte und auf den Druck 1 reducirte Gasvolumen als Maass für die Einströmungsgeschwindigkeit gewählt und als C bezeichnet. Reducirt man diese Grösse auch noch auf 0°, so wird Q identisch mit $C/(1 + 0,00366 \theta)$, und man erhält dann:

$$(5) \quad w = \frac{\alpha_\phi p \cdot \Omega (1 + 0,00366 \theta)}{dC}.$$

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. **2**. p. 481—513. 1877; **4**. p. 288 bis 277. 1878; **7**. p. 1—13. 1879; **8**. p. 29—52. 1879.

Ω war in den unter § 2 beschriebenen Versuchen immer = 105,6 qmm, $d = 0,4$ mm. Benutzt man nun ferner die oben für die vier verschiedenen Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Luft¹⁾ und Kohlensäure gefundenen C -Werthe, und zwar immer diejenigen, die für $p = 0,0449$ gelten, und erlaubt man sich ausserdem, für die wahren α , d. h. für diejenigen, welche für die gleichen Temperaturen gelten würden, bei denen die bezüglichen C gefunden wurden, einstweilen die experimentell für niedrigere Temperaturen bestimmten²⁾ einzusetzen, so erhält man nach dieser Gleichung für die verschiedenen Gase folgende Werthe von w , die ich mit den entsprechenden Werthen von α und s (= spec. Gew.) in nachstehender Tabelle zusammengestellt habe.

Gasart	w	s	α
Wasserstoff . .	7,3956	0,0692	0,03898
(Luft)	565,13	1,0000	(0,79380)
Sauerstoff . . .	643,93	1,1056	0,82920
Kohlensäure . .	5816,6	1,5202	7,06700

Wie man sieht, steht der Durchgangswiderstand der untersuchten Gase in einer unverkennbaren Beziehung ebenso zum Absorptionscoëfficienten wie zum specifischen Gewichte; denn alle drei wachsen in gleichem Sinne: allein, wenn schon das Wachsthum der Absorptionscoëfficienten dem Wachsthum der specifischen Gewichte nicht einfach proportional ist, so ist dies zwischen w und s noch viel weniger der Fall. Welche speciellen Beziehungen da obwalten mögen, bin ich nicht in der Lage zu untersuchen, besonders da für die verschiedenen α nicht die geforderten genauen Werthe vorhanden sind.

1) Die für Luft gefundenen Werthe sind nur deshalb mit aufgeführt, weil sie vorliegen. Zu Schlüssen möchte ich sie natürlich nicht verwerten.

2) Für Sauerstoff und Luft darf dies wohl ohne Schaden geschehen; denn der gedachte Temperaturunterschied beträgt hier nur 1,5 Grad. Ob das Gleiche auch für Wasserstoff und Kohlensäure thunlich ist, scheint freilich minder gewiss; doch dürften, wenngleich der Temperaturunterschied hier über 10° ausmacht, auch da die Fehler keine zu grossen sein; wenigstens nicht so gross, dass die offenbare Beziehung zwischen s , α und w verdeckt würde.

Ich beschränke mich hier darauf, auf das Bestehen eines Zusammenhanges zwischen den drei Grössen überhaupt hinzuweisen und zugleich daran zu erinnern, dass Beziehungen zwischen w und s auch schon von Fr. Exner¹⁾ und von Wroblewski²⁾ nachgewiesen sind.

Tübingen, im März 1882.

VI. Allgemeine Formeln für die Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Krystallen durch die Beobachtung der Biegung und Drillung von Prismen; von W. Voigt.

Einleitung.

Allgemeines.

Die Erscheinungen der Elasticität, die sich bei krystallinischen Körpern der exacten Beobachtung darbieten, sind 1) die räumliche Compression beliebiger Stücke bei allseitigem Druck, 2) die Winkelveränderungen, welche Prismen bei ein- oder allseitigem Druck zeigen, 3) die Biegung, 4) die Drillung von Stäben. Die ersteren beiden Methoden erfordern zwar weniger grosse Krystalle, sie gewähren aber, soweit meine Erfahrungen reichen, auch einen geringeren Grad der Genauigkeit, als die letzteren. Da sich nun überhaupt die Wissenschaft erst seit kurzem der experimentellen Untersuchung der Elasticitätsverhältnisse von Krystallen zugewandt hat, ist begreiflich, dass bisher nur solche Mineralien vorgenommen worden sind, welche die Anfertigung von Stäbchen für Biegung und Drillung gestatten.

Während aber die Theorie der Compression und Winkeländerung bei ein- und allseitigem Druck äusserst einfach ist³⁾, da die Lösungen durch Einführung linearer Functionen

1) Fr. Exner, Wien. Anzeiger p. 194. 1874.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann. 8. p. 52. 1879.

3) Herr Geh. Rath F. Neumann hat sie wiederholt in seinen Vor-
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI

der Coordinaten für die Verrückungen erhalten werden. macht die theoretische Behandlung des Biegungs- und Torsionsproblems erheblichere Schwierigkeiten schon bei unkrySTALLINISCHEN Medien; für krystallinische compliciren sich durch die weit grössere Anzahl von Gliedern, die die Gleichgewichtsgleichungen enthalten, die Verhältnisse so, dass mehrere Probleme, die für isotrope Substanzen streng durchgeführt sind, absolut unlösbar werden und specieller die elegante Methode der Behandlung Saint-Venants¹⁾ nur selten anwendbar ist.

Die complicitere Form der Gleichgewichtsgleichungen hat auch eine merkwürdige physikalische Bedeutung, die, soviel ich weiss, bisher noch nicht bemerkt worden ist. Es zeigt sich nämlich, dass bei prismatischen oder cylindrischen, aus Krystallen gefertigten Körpern, selbst wenn sie doppelt-symmetrische Querschnitte haben, Zugkräfte, die auf die Grundflächen ausgeübt werden, um eine Biegung hervorzubringen, im allgemeinen zugleich eine Drillung um die Längsaxe bewirken, und umgekehrt Drehungsmomente, um die Längsaxe wirkend, neben der Drillung eine Biegung. Demgemäss betreffen auch die weiterhin behandelten beiden Probleme der „Biegung“ und „Drillung“ hauptsächlich jene Combinationen dieser beiden Erscheinungen, die sich der Beobachtung darbieten, wenn entweder nur Zugkräfte oder nur Drehungsmomente um die Längsaxe wirken, und die ich weiterhin „freie Biegung“ und „freie Drillung“ nennen werde, weil sie in einer Weise stattfinden, welche die erwähnten Nebenänderungen nicht hindert. Dagegen bezeichne ich als „reine Biegung“ und „reine Drillung“ diejenigen elastischen Dilatationen, bei denen jene Nebenerscheinungen nicht zu Stande kommen.

lesungen über Elasticität an der hiesigen Universität vorgetragen und auf die einfachsten Krystallsysteme angewandt. Ich werde sie in einer späteren Mittheilung allgemeiner entwickeln.

1) Saint-Venant, *Mém. des Savants étrangers* 14. p. 370. 1855. *Journ. de Math. de Liouville* (2) 1. p. 89. 1856.

Die Werthe der Molecularcomponenten für die verschiedenen Krystallsysteme.

Wählt man zur Grundlage der Theorie nur die beiden Annahmen, dass die elastischen Kräfte lineare Functionen der Verschiebungsgrössen sind und ein Potential besitzen, so kann man erwarten, zu Gesetzen zu gelangen, die durch die Beobachtung bestätigt werden. Denn die erstere Annahme ist mit beliebiger Genauigkeit dadurch stets zu erfüllen, dass man die Grösse der elastischen Verschiebungen hinreichend klein wählt, die letztere ist eine Folge des überall bestätigten Gesetzes von der Erhaltung der Energie.

Nenne ich die Componenten der Verschiebungen parallel drei beliebig gelegten Coordinatenaxen xyz , resp. uvw , so sind die Functionen, von denen die elastischen Dilatationen abhängen, bekanntlich:

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}, \frac{\partial w}{\partial z}, \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Setze ich nach Kirchhoff:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = x_x, \quad \frac{\partial v}{\partial y} = y_y, \quad \frac{\partial w}{\partial z} = z_z,$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) = x_y, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) = y_z, \quad \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) = z_x.$$

so sind nach der ersten Annahme die sechs Molecularcomponenten lineare Functionen dieser sechs Grössen, die nach der zweiten Annahme die Bedingungen erfüllen müssen, die aus der Definition des elastischen Potentials F :

$$\begin{aligned} -X_x &= \frac{\partial F}{\partial x_x}, & -Y_y &= \frac{\partial F}{\partial y_y}, & -Z_z &= \frac{\partial F}{\partial z_z} \\ -Y_x &= -X_y = \frac{\partial F}{\partial x_y}, & -Z_y &= -Y_z = \frac{\partial F}{\partial y_z}, & -X_z &= -Z_x = \frac{\partial F}{\partial z_x} \end{aligned}$$

hervorgehen, nämlich:

$$\frac{\partial X_x}{\partial y_y} = \frac{\partial Y_y}{\partial x_x} \text{ etc.}$$

Demgemäss wird das allgemeinste System der Componenten 21 unabhängige Constanten enthalten und ich schreibe dasselbe:

$$\begin{array}{l}
 -X_x = Ax_x + \Delta y_y + \Gamma z_z + \alpha''x_y + \alpha'y_z + \alpha z_x \\
 -Y_y = \Delta x_x + A'y_y + Bz_z + \beta''x_y + \beta'y_z + \beta z_x \\
 -Z_z = \Gamma x_x + By_y + A''z_z + \gamma''x_y + \gamma'y_z + \gamma z_x \\
 -X_y = \alpha''x_x + \beta''y_y + \gamma''z_z + \varepsilon''x_y + \delta y_z + \eta z_x \\
 -Y_z = \alpha'x_x + \beta'y_y + \gamma'z_z + \delta x_y + \varepsilon'y_z + \vartheta z_x \\
 -Z_x = \alpha x_x + \beta y_y + \gamma z_z + \eta x_y + \vartheta y_z + \varepsilon z_x
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}} \right\} 0.$$

Die Determinante dieser Gleichungen nenne ich im Folgenden consequent II, den Coëfficienten des h . Elementes in der k . Columnne Σ_{hk} .

Diese Formeln beziehen sich, wie gesagt, auf ein willkürliches Coordinatensystem; seine Z -Axe wird weiterhin stets zur Längsaxe des Prismas gewählt werden. Ausser diesem führe ich ein Hauptaxensystem ein, auf welches ich die Krystallform bezogen denke, — z. B. bei dreifach symmetrischen Krystallen das der Symmetriemaxen.

Ich nenne diese Axen $X^0 Y^0 Z^0$, die Verschiebungscomponenten ihnen parallel $u^0 v^0 w^0$, die Verschiebungsgrössen analog x_x^0, y_y^0, z_z^0 etc. Dabei mag die Lage des willkürlichen Systemes XYZ gegen das Hauptaxensystem $X^0 Y^0 Z^0$ gegeben sein durch die Richtungscosinus $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, \alpha_2 \beta_2 \gamma_2, \alpha_3 \beta_3 \gamma_3$, so dass das System Substitutionsgleichungen besteht:

$$\begin{aligned}
 x &= x^0 \alpha_1 + y^0 \beta_1 + z^0 \gamma_1, & y &= x^0 \alpha_2 + y^0 \beta_2 + z^0 \gamma_2, \\
 z &= x^0 \alpha_3 + y^0 \beta_3 + z^0 \gamma_3.
 \end{aligned}$$

Bezogen auf dieses Hauptsystem mögen die Molecularcomponenten folgendermassen gestaltet sein:

$$\begin{array}{l}
 -X_x^0 = Ax_x^0 + Dy_y^0 + Cz_z^0 + a''x_y^0 + a'y_z^0 + az_x^0 \\
 -Y_y^0 = Dx_x^0 + A'y_y^0 + Bz_z^0 + b''x_y^0 + b'y_z^0 + bz_x^0 \\
 -Z_z^0 = Cx_x^0 + By_y^0 + A''z_z^0 + c''x_y^0 + c'y_z^0 + cz_x^0 \\
 -X_y^0 = a''x_x^0 + b''y_y^0 + c''z_z^0 + e''x_y^0 + dy_z^0 + gz_x^0 \\
 -Y_z^0 = a'x_x^0 + b'y_y^0 + c'z_z^0 + dx_y^0 + e'y_z^0 + fz_x^0 \\
 -Z_x^0 = ax_x^0 + by_y^0 + cz_z^0 + gx_y^0 + fy_z^0 + ez_x^0
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{I. allg.} \\ \text{(triklin.)} \\ \text{System,} \\ \text{21 Const.} \end{array}$$

Die Determinante dieser Gleichungen nenne ich P und darin den Coëfficienten des k . Elementes der h . Reihe S_{hk} .

Die 21 Coëfficienten dieses Systemes sind die Elasticitätsconstanten des Mediums; von ihnen hängen in später zu betrachtender Weise die Coëfficienten des Systeme-

mes (O) ab. Ihre Anzahl reducirt sich erheblich für den Fall, dass der betrachtete Krystall Symmetrien und andere Regelmässigkeiten zeigt. Ist eine Symmetrieebene vorhanden, so müssen zwei Systeme Verschiebungen, die symmetrisch zu dieser Ebene hervorgebracht werden, symmetrisch gelegene elastische Kräfte erregen. Dazu ist das Verschwinden einer Anzahl von Coëfficienten nöthig.

Wähle ich als Symmetrieebene die $X^0 Z^0$ -Ebene, so ergibt sich für das monoklinische Krystallsystem:

$$\begin{aligned} - X_x^0 &= Ax_x^0 + Dy_y^0 + Cz_z^0 + az_x^0 \\ - Y_y^0 &= Dx_x^0 + Ay_y^0 + Bz_z^0 + bz_x^0 \\ - Z_z^0 &= Cx_x^0 + By_y^0 + A''z_z^0 + cz_x^0 \\ - X_y^0 &= e''x_y^0 + dy_z^0 \\ - Y_z^0 &= dx_y^0 + e'y_z^0 \\ - Z_x^0 &= ax_x^0 + by_y^0 + cz_z^0 + ez_x^0 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{II.} \\ \text{monokl. System,} \\ 13 \text{ Const.} \end{array}$$

Ist auch die $Y^0 Z^0$ -Ebene eine Symmetrieebene, so zeigen die Formeln zugleich eine Symmetrie in Bezug auf die $X^0 Y^0$ -Ebene, und es ergibt sich für das dreifach symmetrische (rhombische) Krystallsystem:

$$\begin{aligned} - X_x^0 &= Ax_x^0 + Dy_y^0 + Cz_z^0 \\ - Y_y^0 &= Dx_x^0 + Ay_y^0 + Bz_z^0 \\ - Z_z^0 &= Cx_x^0 + By_y^0 + A''z_z^0 \\ - X_y^0 &= e''x_y^0, - Y_z^0 = e'y_z^0, - Z_x^0 = ez_x^0. \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{III.} \\ \text{rhomb. System,} \\ 9 \text{ Const.} \end{array}$$

Hat der dreifach symmetrische Krystall zwei unterschiedslose Axen, so wähle ich sie zur X^0 - und Y^0 -Richtung; demgemäss wird für das quadratische System:

$$\begin{aligned} - X_x^0 &= Ax_x^0 + Dy_y^0 + Bz_z^0 \\ - Y_y^0 &= Dx_x^0 + Ay_y^0 + Bz_z^0 \\ - Z_z^0 &= Bx_x^0 + By_y^0 + A''z_z^0 \\ - X_y^0 &= e''x_y^0, - Y_z^0 = ey_z^0, - Z_x^0 = ez_x^0. \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{IV.} \\ \text{quadr. System,} \\ 6 \text{ Const.} \end{array}$$

Sind alle drei Axen gleichartig, so ergibt sich (reguläres System):

$$\begin{aligned} - X_x^0 &= Ax_x^0 + B(y_y^0 + z_z^0) \\ - Y_y^0 &= Bx_x^0 + Ay_y^0 + Bz_z^0 \\ - Z_z^0 &= B(x_x^0 + y_y^0) + Az_z^0 \\ - X_y^0 &= ex_y^0, - Y_z^0 = ey_z^0, - Z_x^0 = ez_x^0 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{V.} \\ \text{regul. System,} \\ 3 \text{ Const.} \end{array}$$

Das hexagonale System ist ein dreifach symmetrisches von der Art, dass das Coordinatensystem durch eine Drehung um 60° wieder in dieselbe Lage gegen den Krystall kommt. Drückt man diese Eigenschaft in den Formeln (III) für die Molecularcomponenten aus, so erhält man:

$$\begin{aligned} -X_x^0 &= Ax_x^0 + Dy_y^0 + Bz_z^0 \\ -Y_y^0 &= Dx_x^0 + Ay_y^0 + Bz_z^0 \\ -Z_z^0 &= Bx_x^0 + By_y^0 + A''z_z^0 \\ -X_y^0 &= \frac{(A-D)}{2}x_y^0, \quad -Y_z^0 = ey_z^0, \quad -Z_x^0 = ez_x^0. \end{aligned}$$

VI.
hexag. System,
5 Const.

Zeigt ein Krystall Hemiëdrien, so wird man auf ihn nicht ohne weiteres die Formelsysteme anwenden können, die vorstehend zusammengestellt sind, denn augenscheinlich sind dann seine Symmetrieverhältnisse andere als bisher angenommen. Was zunächst die geneigtflächige (tetraëdrische) Hemiëdrie anbelangt, so zeigen die betreffenden Formen im monoklinischen System keinerlei Symmetrieebene. Doch haben sie, wenn man sie auf die früher eingeführten Hauptaxen bezieht, die Eigenschaft, durch eine Drehung um 180° um die Y^0 -Axe in eine gleichartige Stellung gegen die Coordinatenaxen zu kommen. Verfolgt man dies mit der Rechnung, so findet man dafür dieselben Bedingungen, wie für die Existenz einer Symmetrieebene parallel $X^0 Z^0$; es gilt hier also System (II).

Die tetraëdrischen Gebilde des rhombischen Systemes zeigen gleichfalls keine Symmetrieebene, aber sie kehren durch Drehung um alle drei Hauptaxen um 180° in eine gleiche Stellung zum Coordinatensystem zurück. Es ist also für sie System (III) gültig.

Die Tetraëder des quadratischen Systemes zeigen ausserdem noch die Eigenschaft, durch eine Drehung um die Z^0 -Axe um 45° in eine Stellung zu gelangen, in der die $Z^0 X^0$ - und $Z^0 Y^0$ -Ebenen Symmetrieebenen sind. Die Berücksichtigung dieser Eigenschaft ergibt System (IV) gültig.

Das reguläre Tetraëder hat diese Eigenschaft für eine Drehung um jede der drei Axen; demgemäss gilt dafür System (V). Auch für die paralleleflächig (dodekaëdrisch)

hemiëdrischen Formen des regulären Systemes gelten die Formeln (V).

Dagegen ergeben die hemiëdrischen Formen des hexagonalen Systemes neue Gleichungen. Das Rhomboëder ist eine einfach symmetrische Krystallform von der Eigenschaft, dass durch eine Drehung um 120° um die Hauptaxe Z^0 das Coordinatensystem in eine der ersten gleichwerthige Lage zum Krystall kommt. Führt man diese Eigenschaft in System (II) ein, so folgt:

$$\begin{aligned} -X_z^0 &= Ax_x^0 + Dy_y^0 + Bz_z^0 + az_x^0 \\ -Y_y^0 &= Dx_x^0 + Ay_y^0 + Bz_z^0 - az_x^0 \\ -Z_z^0 &= Bx_x^0 + By_y^0 + A''z_z^0 \\ -X_y &= \frac{(A-D)}{2}x_y^0 - ay_z^0; \quad -Y_z^0 = -ax_y^0 + ey_z^0 \\ -Z_x &= a(x_x^0 - y_y^0) + ez_x^{01} \end{aligned}$$

VII.
rhomboëdr.
System,
6 Const.

Ich werde weiterhin zunächst ein ganz beliebig gelegenes Coordinatensystem benutzen und demgemäss von System (0) ausgehen, (I)–(VII) aber erst am Schluss bei Anwendung der allgemeinen Resultate auf bestimmte Krystallsysteme einführen. Doch werden letztere Systeme insofern schon früher Verwendung finden, als sie ergeben, wie das System (0) sich vereinfacht, wenn die XYZ -Axen irgend besondere Lagen im Krystall haben. Ist beispielsweise die XZ -Ebene eine Symmetrieebene, so muss (natürlich mit anderen Werthen der Constanten) das System (0) die Form (II) annehmen; — ist die XY -Ebene Symmetrieebene, dann eine solche, wie sie aus (II) durch cyklische Vertauschung der Buchstaben xyz und Einführung der griechischen Coëfficienten hervorgeht, nämlich:

1) Hr. Geh. Rath Neumann hat, ohne auf die Hemiëdrie der ersten fünf Krystallsysteme einzugehen, diesen sieben Gleichungssystemen ähnliche in seinen Vorlesungen im Winter 1873–1874 abgeleitet; — die ersten fünf folgen auch aus den Potentialen, die Kirchhoff (Mechanik, 27. Vorlesung § 1) angibt. Ich habe eine neue Bezeichnung der Constanten gewählt, die zwar für die allgemeinsten Untersuchungen umständlich, aber in den speciellen Fällen, auf die es bei der Beobachtung ankommt, bequemer ist als die Kirchhoffsche.

$$\begin{aligned}
- X_x &= A x_x + \Delta y_y + \Gamma z_z + \alpha'' x_y \\
- Y_y &= \Delta x_x + A' y_y + B z_z + \beta'' x_y \\
- Z_z &= \Gamma x_x + B y_y + A'' z_z + \gamma'' x_y \\
- X_y &= \alpha'' x_x + \beta'' y_y + \gamma'' z_z + \epsilon'' x_y \\
- Y_x &= \epsilon' y_x + \vartheta z_x \\
- Z_x &= \vartheta y_x + \epsilon z_x.
\end{aligned}$$

Die Gleichungen des Gleichgewichts für einen cylindrischen, elastischen Körper, auf dessen Grundflächen Kräfte wirken.

Der Zustand des Gleichgewichts im Innern eines beliebigen elastischen Körpers, der der Schwere und ähnlichen auf innere Punkte wirkenden Kräften nicht ausgesetzt ist, ist bekanntlich definirt durch die an jeder Stelle geltenden Hauptgleichungen:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \\
0 &= \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} \\
0 &= \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}
\end{aligned} \quad \text{A.}$$

Sind die äusseren Umstände, unter denen sich der Körper befindet, derart, dass die drei Componenten X_z Y_z Z_z von z unabhängig sind, so werden diese Gleichungen einfacher:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} \\
0 &= \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} \\
0 &= \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y}
\end{aligned} \quad \text{A}_1.$$

Hat der elastische Körper die Gestalt eines Cylinders von beliebigem Querschnitt, die Axe parallel der Z , und bezeichnet ν die Richtung der Normalen auf einer Stelle des Cylindermantels, so müssen, weil derselbe keinen Kräften ausgesetzt ist, die Oberflächenbedingungen gelten:

$$\begin{aligned}
\bar{X}_x \cos(\nu, x) + \bar{X}_y \cos(\nu, y) &= 0 \\
\bar{Y}_x \cos(\nu, x) + \bar{Y}_y \cos(\nu, y) &= 0 \\
\bar{Z}_x \cos(\nu, x) + \bar{Z}_y \cos(\nu, y) &= 0
\end{aligned} \quad \text{B.}$$

worin $\bar{X}_z \dots$ die Werthe der Molecularcomponenten in diesem Oberflächenelement sind. Bezeichnen endlich X', Y', Z' die auf die festgehaltene, X'', Y'', Z'' die auf die freie Grundfläche wirkenden äusseren Kräfte (bezogen auf die Flächeneinheit) und entsprechend $X'_z \dots$ und $X''_z \dots$ die Werthe der Molecularkräfte in jenen Flächen, so gilt ferner:

$$\left. \begin{array}{ll} X' - X'_z = 0 & X'' + X''_z = 0 \\ Y' - Y'_z = 0 & Y'' + Y''_z = 0 \\ Z' - Z'_z = 0 & Z'' + Z''_z = 0 \end{array} \right\} C.$$

Indessen sind diese äusseren Kräfte nie für jede Stelle der Grundflächen, sondern nur in ihren Resultanten $\Xi H Z$ und Drehungsmomenten $\Lambda M N$ um Axen, die parallel zu den Coordinatenaxen in die Grundflächen gelegt sind, gegeben. Darum werden die Gleichungen (C) nur in Formen benutzt, die diese Grössen enthalten, nämlich für $z = 0$:

$$\left. \begin{array}{l} \Xi' - \int X'_z dq = 0; \quad H' - \int Y'_z dq = 0; \quad Z' - \int Z'_z dq = 0 \\ \Lambda' - \int Z'_z y dq = 0; \quad M' - \int Z'_z x dq = 0; \quad N' - \int (Y'_z x - X'_z y) dq = 0. \end{array} \right\}$$

Dabei sind Λ und M (ungebräuchlicher Weise) beide positiv gerechnet, wenn sie von der Y -, resp. X -Axe nach der $+Z$ -Axe hin drehend wirken. C'

Analog wird für die andere Grundfläche ($z = l$):

$$\left. \begin{array}{l} \Xi'' + \int X''_z dq = 0; \quad H'' + \int Y''_z x dq = 0; \quad Z'' + \int Z''_z dq = 0 \\ \Lambda'' + \int Z''_z y dq = 0; \quad M'' + \int Z''_z x dq = 0; \quad N'' + \int (Y''_z x - X''_z y) dq = 0. \end{array} \right\}$$

Dabei muss nach den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen:

$$-\Xi' = \Xi'' = \Xi; \quad -H' = H'' = H; \quad -Z' = Z'' = Z$$

und:

$$Hl - \Lambda' = \Lambda'' = \Lambda; \quad \Xi l - M' = M'' = M; \quad -N' = N'' = N$$

sein.

Sind die Componenten X_z, Y_z, Z_z von z unabhängig und gelten demgemäss die vereinfachten Gleichungen (A₁), so werden auch die Gleichungen (C') einfacher, nämlich:

$$\Xi = -\int X_z dq, H = -\int Y_z dq, Z = -\int Z_z dq.$$

$$\Lambda = -\int Z_z y dq, M = -\int Z_z x dq,$$

und besonders wegen der letzten Gleichung (A_1):

$$N = -\int (Y_z x - X_z y) dq = -2 \int Y_z x dq = +2 \int X_z y dq.$$

Endlich bestehen noch von der Art der Befestigung oder der Wahl des Coordinatensystems abhängige Bedingungen, die in den verschiedenen Problemen verschieden sind. Nur das sei noch allgemein bemerkt, dass, wie die Z-Axe stets ihre Lage in der Cylinderaxe hat, der Coordinatenanfang stets in dem Schwerpunkt des festgehaltenen Endquerschnittes, die X- und Y-Axe in seine Hauptträgheitsaxen fallen mag.

Biegung.

Allgemeines.

Saint-Venant hat in seiner grossen Arbeit über die Biegung von Prismen¹⁾ auch einen speciellen Fall krystallinischer Medien behandelt, nämlich für solche Richtungen der Axe, die normal zu einer krystallographischen Symmetrieebene stehen, das Problem durchgeführt, wenn das Prisma an einem Ende in gewisser Weise horizontal gehalten und am anderen belastet angenommen wird, ohne doch das Resultat in den eigentlichen Elasticitätsconstanten auszudrücken.

Indessen sind die dabei gefundenen Formeln für die Beobachtung nicht sogleich zu brauchen, denn man wird aus praktischen Gründen kaum von der gewöhnlichen Anordnung der Beobachtung abweichen, bei welcher beide Enden des Prismas unterstützt sind und die Mitte belastet wird, aber auf diesen Fall sind die Gleichungen nicht streng anwendbar. Wenn man nämlich, wie gewöhnlich geschieht, das beiderseitig unterstützte Prisma in der Mitte gehalten denkt und die Wirkung der Lager durch Kräfte ersetzt,

1) S.-Venant's Journ. de Math. de Lionville. (2) 1. p. 89. 1856. Hr. S.-Venant gibt ebendort eine so ausführliche Geschichte des Biegungsproblems, dass ich wohl nicht nöthig habe, etwas darauf Bezügliches beizubringen.

so ist damit der Saint-Venant'sche Fall noch nicht gewonnen, der wesentlich voraussetzt, dass an der Befestigungsstelle die Theilchen des Prismas sich parallel der Axe frei verschieben können, — wie denn in der That der erste Querschnitt die allergrösste Faltung und Krümmung von allen erfährt und sich auch am meisten gegen die Axe neigt. Aber dies wird bei der erwähnten, für die Beobachtung günstigsten Anordnung durch die gegenseitige Einwirkung der zwei in der Belastungsstelle zusammenstossenden Prismenhälften behindert. Und zwar ist dieser Widerspruch nicht von vorn herein ebenso gering anzuschlagen, wie die beim Problem der Torsion zwischen den wirklichen Umständen (d. i. der Art der Befestigung des Prismas und der Ausübung des Drehungsmomentes auf dasselbe) und den Saint-Venant'schen Voraussetzungen bestehenden: denn bei der Torsion wirken alle Elemente gleichmässig, bei der Biegung des einseitig festgehaltenen Stabes aber sind die zunächst der Befestigung liegenden bei weitem die am meisten in Anspruch genommenen; führt man für ihr Verhalten also eine unrichtige Annahme ein, so kann ein erheblicher Fehler begangen werden.

Da nun aber die Einführung der Annahme, dass am festgehaltenen Ende die Theilchen sich nicht parallel der Axe frei verschieben können, sogleich den Saint-Venant'schen Weg der Behandlung unmöglich macht, und da ferner die strenge Behandlung des allgemeinen Biegungsproblems für Krystalle auf nicht lösbare Gleichungen führt (z. B. zwei 6. Grades zwischen zwei Unbekannten), so bleiben nur zwei Wege, um durch die Biegung von Prismen die Constanten für Krystalle zu bestimmen: entweder nämlich die Beobachtungen in so modificirter Weise anzustellen, dass sie die strenge Behandlung durch die Theorie gestatten, oder aber sich auf eine angenäherte Theorie zu beschränken.

Das erstere wird, ohne die Sicherheit aufzugeben, die es bietet, das Prisma beiderseitig unterstützen zu können, dadurch erreicht, dass man die Biegung nicht durch die Belastung der Mitte des Prismas, sondern durch Ausübung von Drehungsmomenten auf die Enden des Prismas um parallele

in den Endquerschnitten gelegene Axen hervorbringt. Man kann etwa zu diesem Zwecke die über die Unterlagen hervorragenden Enden des Prismas in Fassungen von Metall kitten, an denen in einer bekannten Entfernung ein Gewicht ziehend wirkt; dann erhält man eine Biegung in einem Kreisbogen, die man eine „gleichförmige“ nennen kann, weil bei ihr alle Querschnitte sich gleichmässig verhalten. Dieser Fall ist theoretisch in gewisser Hinsicht streng durchführbar, wenn nämlich der Querschnitt des Prismas so klein gegen seine Länge ist, dass man statt der in Wahrheit stattfindenden Vertheilung der äusseren Kräfte auf den unterstützten Querschnitten eine beliebige einführen kann, die nur mit jener gleiche Componentensummen und Drehungsmomente ergibt, — eine Annahme, die auch Saint-Venant überall zu machen genöthigt ist, und die auch im Folgenden bei den als streng bezeichneten Untersuchungen zum Grunde liegt.

Indessen, wenn man einmal den Querschnitt klein zu wählen gezwungen ist, empfiehlt sich noch mehr als das eben erörterte Verfahren die Anwendung einer angenäherten Theorie auf die gewöhnliche Beobachtungsmethode, bei welcher die Enden des Prismas unterstützt sind und die Belastung in der Mitte angebracht ist. Dergleichen ist mehrfach für unkrystallinische Körper geliefert¹⁾ und dabei entweder von vornherein angenommen oder aus anderen gemachten Annahmen gefolgert worden, dass alle ursprünglich ebenen Querschnitte senkrecht zur Prismenaxe auch nach der Biegung noch senkrecht zu ihr und eben sind. Ich habe vorhin erörtert, dass die am meisten wirkenden Theile des Prismas bei der gewöhnlichen Anordnung dieses Verhalten wirklich zeigen, und darum trage ich kein Bedenken, eine ähnliche, aber allgemeinere Annahme für die Behandlung der Krystalle einzuführen. Und dies um so weniger, als erstens für unkrystallinische Körper selbst in dem Falle, dass die am meisten wirkenden Querschnitte sich frei krümmen und gegen die Axe neigen können (nämlich beim einseitig festgehaltenen Prisma) die Ignorirung dieses Umstandes und Be-

1) Poisson, *Mém. de l'Inst. S.* p. 456 (1829). Cauchy, *Exerc. de Math.* 3. p. 256 u. 356 (1828).

nutzung der genannten Annahme nur einen Fehler von der Ordnung des Quadrates des Verhältnisses der Quer- zur Längsdimension ergibt, — und als zweitens sich stets durch eine Controlbeobachtung, die dasselbe Prisma in etwas geringerer Länge benutzt, prüfen lässt, ob dieser Fehler innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt.

Ich werde demgemäss im Folgenden zunächst die quasi „strenge“ Behandlung der gleichförmigen Biegung geben und daran die angenäherte der ungleichförmigen schliessen.

Strenge Behandlung der gleichförmigen Biegung eines aus einem beliebigen Krystall geschnittenen Cylinders.

Das Problem der Biegung durch Drehungsmomente oder der „gleichförmigen“ Biegung (im Kreisbogen) ist für alle Krystalle und ganz beliebige Querschnittsformen lösbar. Versteht man unter $\xi\eta\zeta$ Functionen von x und y und setzt:

$$u = \xi + z \cdot \xi_1 + \frac{z^2}{2} \xi_2, \quad v = \eta + z \cdot \eta_1 + \frac{z^2}{2} \eta_2, \quad w = \zeta + z \cdot \zeta_1,$$

so wird:

$$x_x = \frac{\partial \xi}{\partial x} + z \frac{\partial \xi_1}{\partial x} + \frac{z^2}{2} \frac{\partial \xi_2}{\partial x}; \quad y_z = \left(\eta_1 + \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right) + z \left(\eta_2 + \frac{\partial \zeta_1}{\partial y} \right),$$

$$y_y = \frac{\partial \eta}{\partial y} + z \frac{\partial \eta_1}{\partial y} + \frac{z^2}{2} \frac{\partial \eta_2}{\partial y}; \quad z_x = \left(\xi_1 + \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) + z \left(\xi_2 + \frac{\partial \zeta_1}{\partial x} \right).$$

$$z_z = \zeta_1; \quad x_y = \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + z \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial y} + \frac{\partial \eta_1}{\partial x} \right) + \frac{z^2}{2} \left(\frac{\partial \xi_2}{\partial y} + \frac{\partial \eta_2}{\partial x} \right),$$

Damit nun alle Componenten $X_x \dots$ im System (0), das ich als Ausgangspunkt benutze, frei von z werden, wie dies das Problem der gleichförmigen Biegung verlangt, muss sein:

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \eta_1}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \xi_1}{\partial y} + \frac{\partial \eta_1}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial \xi_2}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \eta_2}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \xi_2}{\partial y} + \frac{\partial \eta_2}{\partial x} = 0,$$

$$\eta_2 + \frac{\partial \zeta_1}{\partial y} = 0, \quad \xi_2 + \frac{\partial \zeta_1}{\partial x} = 0.$$

Aus dem letzteren Gleichungspaar folgt zunächst, dass $\partial \eta_2 / \partial x = \partial \xi_2 / \partial y$ ist, und dies mit dem zweiten Gleichungspaar zusammengenommen gibt für η_2 und ξ_2 Constanten.

Nach dem ersten Gleichungspaar aber muss η_1 eine lineare Function von x , ξ_1 von y sein.

So erhält man, wenn man zugleich für $x = y = 0$ und $z = 0$ und l u und v , ξ und η verschwinden lässt:

$$\xi_1 = g_1 \frac{l}{2} - h y, \quad \xi_2 = -g_1, \quad \zeta_1 = g_1 x + g_2 y + g_3.$$

$$\eta_1 = g_2 \frac{l}{2} + h x, \quad \eta_2 = -g_2.$$

also:

$$u = \xi - z \left(h y - g_1 \frac{l-z}{2} \right), \quad v = \eta + z \left(h x + g_2 \frac{l-z}{2} \right), \\ w = \zeta + z (g_1 x + g_2 y + g_3),$$

und es bleibt in den Werthen der Componenten nur:

$$-X_x = A \frac{\partial \xi}{\partial x} + \Delta \frac{\partial \eta}{\partial y} + \Gamma (g_1 x + g_2 y + g_3) + \alpha' \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) \\ + \alpha' \left(h x + g_2 \frac{l}{2} + \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right) + \alpha \left(-h y + g_1 \frac{l}{2} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right),$$

und ebenso in den übrigen.

Es lassen sich nun aber alle diese Componenten zu Null machen mit Ausnahme von Z_x , wenn man setzt:

$$\xi = \frac{a_1 x^2}{2} + b_1 x y + \frac{c_1 y^2}{2} + d_1 x + e_1 y \\ \eta = \frac{a_2 x^2}{2} + b_2 x y + \frac{c_2 y^2}{2} + d_2 x + e_2 y \\ \zeta = \frac{a_3 x^2}{2} + b_3 x y + \frac{c_3 y^2}{2} + d_3 x + e_3 y.$$

Hierdurch wird auch Z_x eine lineare Function von x und y ; setze ich:

$$-Z_x = G_1 x + G_2 y,$$

indem ich benutze, dass $\int Z_x dq = 0$ sein soll, weil keine Zugkraft Z wirkt, so habe ich folgende Gleichungen zu erfüllen:

$$\begin{aligned} 0 &= A d_1 + \Delta e_2 + \Gamma g_3 + \alpha''(e_1 + d_2) + \alpha'(e_3 + \frac{1}{2} g_2 l) + \alpha(d_3 + \frac{1}{2} g_1 l) \\ 0 &= \Delta d_1 + A e_2 + B g_3 + \beta''(e_1 + d_2) + \beta'(e_3 + \frac{1}{2} g_2 l) + \beta(d_3 + \frac{1}{2} g_1 l) \\ 0 &= \Gamma d_1 + B e_2 + A' g_3 + \gamma''(e_1 + d_2) + \gamma'(e_3 + \frac{1}{2} g_2 l) + \gamma(d_3 + \frac{1}{2} g_1 l) \\ 0 &= \alpha'' d_1 + \beta'' e_2 + \gamma'' g_3 + \epsilon''(e_1 + d_2) + \delta(e_3 + \frac{1}{2} g_2 l) + \eta(d_3 + \frac{1}{2} g_1 l) \\ 0 &= \alpha' d_1 + \beta' e_2 + \gamma' g_3 + \delta(e_1 + d_2) + \epsilon(e_3 + \frac{1}{2} g_2 l) + \vartheta(d_3 + \frac{1}{2} g_1 l) \\ 0 &= \alpha d_1 + \beta e_2 + \gamma g_3 + \eta(e_1 + d_2) + \vartheta(e_3 + \frac{1}{2} g_2 l) + \epsilon(d_3 + \frac{1}{2} g_1 l) \end{aligned} \quad 1.$$

$$\begin{array}{lcl}
0 & = & A a_1 + \Delta b_2 + \Gamma g_1 + \alpha''(b_1 + a_2) + \alpha'(h + b_3) + \alpha a_3 \\
0 & = & \Delta a_1 + A' b_2 + B g_1 + \beta''(b_1 + a_2) + \beta'(h + b_3) + \beta a_3 \\
G_1 & = & \Gamma a_1 + B b_2 + A'' g_1 + \gamma''(b_1 + a_2) + \gamma'(h + b_3) + \gamma a_3 \\
0 & = & \alpha'' a_1 + \beta'' b_2 + \gamma'' g_1 + \epsilon''(b_1 + a_2) + \delta(h + b_3) + \eta a_3 \\
0 & = & \alpha' a_1 + \beta' b_2 + \gamma' g_1 + \delta(b_1 + a_2) + \epsilon'(h + b_3) + \vartheta a_3 \\
0 & = & \alpha a_1 + \beta b_2 + \gamma g_1 + \eta(b_1 + a_2) + \vartheta(h + b_3) + \epsilon a_3 \\
0 & = & A b_1 + \Delta c_2 + \Gamma g_2 + \alpha''(c_1 + b_2) + \alpha' c_3 + \alpha(-h + b_3) \\
0 & = & \Delta b_1 + A' c_2 + B g_2 + \beta''(c_1 + b_2) + \beta' c_3 + \beta(-h + b_3) \\
G_2 & = & \Gamma b_1 + B c_2 + A'' g_2 + \gamma''(c_1 + b_2) + \gamma' c_3 + \gamma(-h + b_3) \\
0 & = & \alpha'' b_1 + \beta'' c_2 + \gamma'' g_2 + \epsilon''(c_1 + b_2) + \delta c_3 + \eta(-h + b_3) \\
0 & = & \alpha' b_1 + \beta' c_2 + \gamma' g_2 + \delta(c_1 + b_2) + \epsilon' c_3 + \vartheta(-h + b_3) \\
0 & = & \alpha b_1 + \beta c_2 + \gamma g_2 + \eta(c_1 + b_2) + \vartheta c_3 + \epsilon(-h + b_3)
\end{array}
\begin{array}{l} \\ \\ 2. \\ \\ \\ \\ \\ 3. \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

Die ersten sechs Gleichungen geben:

$$d_1 = e_2 = g_3 = e_1 + d_2 = e_3 + g_2 \frac{l}{2} = d_3 + g_1 \frac{l}{2} = 0.$$

Die letzten zwölf bestimmen alle übrigen Grössen durch G_1 oder G_2 ; und zwar ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\frac{a_1}{G_1} &= \frac{b_1}{G_2} = \frac{\Sigma_{31}}{\Pi}; \quad \frac{b_2}{G_1} = \frac{c_2}{G_2} = \frac{\Sigma_{32}}{\Pi}; \quad \frac{b_1 + a_2}{G_1} = \frac{c_1 + b_2}{G_2} = \frac{\Sigma_{34}}{\Pi}; \\
\frac{g_1}{G_1} &= \frac{g_2}{G_2} = \frac{\Sigma_{33}}{\Pi}; \quad \frac{h + b_3}{G_1} = \frac{c_3}{G_2} = \frac{\Sigma_{35}}{\Pi}; \quad \frac{a_3}{G_1} = \frac{b_3 - h}{G_2} = \frac{\Sigma_{36}}{\Pi}
\end{aligned}$$

nach der auf p. 276 festgesetzten Bedeutung von Π und Σ_{hk} .

Berücksichtigt man, dass, wenn man den Winkel, um welchen zwei um die Längeneinheit entfernte Querschnitte um die Z -Axe gegen einander gedreht erscheinen (d. i. die „Grösse der Torsion“) τ_1 nennt, $h = \tau_1$ ist, so bemerkt man, dass im allgemeinen bei krystallinischen Medien mit einer Biegung zugleich eine Torsion auftritt. Ihre Grösse ist:

$$h = \tau_1 = \frac{G_1 \Sigma_{35} - G_2 \Sigma_{36}}{2\Pi}.$$

Im übrigen sind dann, wenn man annimmt, dass für $x = y = z = 0$, $\partial u / \partial y = \partial v / \partial x = 0$ ist, (d. h. die Hauptträgheitsaxen des ersten Querschnittes bei der Biegung nicht aus den Coordinatenebenen XZ und YZ heraustreten) die Werthe:

$$\begin{aligned}
u &= \frac{a_2 x^2}{2} + b_1 x y + \frac{c_1 y^2}{2} - z \left(h y - g_1 \frac{l - z}{2} \right), \\
v &= \frac{a_3 x^2}{2} + b_2 x y + \frac{c_2 y^2}{2} + z \left(h x + g_2 \frac{l - z}{2} \right).
\end{aligned}$$

$$w = \frac{a_3 x^2}{2} + b_3 x y + \frac{c_3 y^2}{2} - \left(\frac{l}{2} - z \right) (g_1 x + g_2 y).$$

Der Pfeil der Biegung ist für die Axe des Stabes und $z = l/2$, resp.:

$$U = \frac{l^3}{8} g_1, \quad V = \frac{l^3}{8} g_2,$$

oder nach dem Werth von g_1 und g_2 :

$$U = \frac{\Sigma_{33} l^3 G_1}{8 \Pi}, \quad V = \frac{\Sigma_{33} l^3 G_2}{8 \Pi}.$$

Berücksichtigt man endlich, dass die auf den Endflächen um Parallelen zur X - und Y -Axe wirkenden Drehungsmomente sind nach Gleichung (C_1):

$$\Lambda = - \int y Z_z dq, \quad M = - \int x Z_z dq,$$

so findet man, da $-Z_z = G_1 x + G_2 y$ ist,

$$\Lambda = + G_2 Q k_x^2, \quad M = + G_1 Q k_y^2$$

$$\text{also} \quad U = \frac{\Sigma_{33} l^3 M}{8 \Pi Q k_y^2}, \quad V = \frac{\Sigma_{33} l^3 \Lambda}{8 \Pi Q k_x^2}.$$

zugleich die „Grösse der Torsion“ τ_1 :

$$\tau_1 = \frac{\frac{M \Sigma_{35}}{k_y^2} - \frac{\Lambda \Sigma_{36}}{k_x^2}}{2 \Pi Q}.$$

Dies zeigt, dass wenn eine der beiden Grössen Σ_{35} oder Σ_{36} verschwindet, man dann durch nur ein Drehungsmoment Λ oder M eine Biegung ohne Torsion hervorbringen kann. Im Allgemeinen aber ist, um die Torsion zu vernichten, stets die Combination zweier Drehungsmomente in bestimmtem Grössenverhältniss da nöthig.

Es ist:

$$\Sigma_{35} = \begin{vmatrix} A & \Delta & \Gamma & \alpha'' & \alpha \\ \Delta & A' & B & \beta'' & \beta \\ \alpha'' & \beta'' & \gamma'' & \epsilon'' & \eta \\ \alpha' & \beta' & \gamma' & \delta & \vartheta \\ \alpha & \beta & \gamma & \eta & \epsilon \end{vmatrix} \quad \Sigma_{36} = - \begin{vmatrix} A & \Delta & \Gamma & \alpha'' & \alpha' \\ \Delta & A' & B & \beta'' & \beta' \\ \alpha'' & \beta'' & \gamma'' & \epsilon'' & \delta \\ \alpha' & \beta' & \gamma' & \delta & \epsilon' \\ \alpha & \beta & \gamma & \eta & \vartheta \end{vmatrix}$$

Daraus lässt sich allgemein Folgendes schliessen:

Liegen die Längsaxen des Prismas und die beiden Hauptträgheitsaxen des Querschnittes in drei krystallographischen Hauptsymmetrieaxen, so sind alle $\alpha\beta\gamma$ und ausserdem $\delta\eta\vartheta$

gleich Null. Dann verschwinden beide Determinanten. Dasselbe gilt in dem allgemeinen Falle, dass nur die Längsrichtung in eine Symmetrieeaxe (d. h. die Normale zu einer Symmetrieebene) fällt. Dann verschwindet nur $\alpha\beta\gamma \alpha'\beta'\gamma' \delta$ und η . In diesen Fällen ist also $r_1 = 0$, und die freie Biegung eine reine Biegung; zugleich bleiben hier, aber nicht allgemein, ursprünglich ebene Querschnitte eben.

Ist hingegen eine Ebene durch die Längsrichtung und eine Hauptträgheitsaxe, z. B. die XZ , identisch mit einer krystallographischen Symmetrieebene, so ist $\alpha'\beta'\gamma', \alpha''\beta''\gamma''$ und $\vartheta = 0$, und es verschwindet nur die eine der beiden Determinanten, nämlich Σ_{36} , während:

$$\Sigma_{36} = - \begin{vmatrix} A & \Delta & \Gamma \\ \Delta & A' & B \\ \alpha & \beta & \gamma \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \epsilon'' & \delta \\ \delta & \epsilon' \end{vmatrix} \text{ ist.}$$

In diesem Falle würde also ein Moment Λ um die X -Axe bei verschwindendem M eine Biegung mit Torsion ergeben, eines M um die X (d. i. die Symmetrieeaxe) eine reine Biegung.

Dieses gilt für jedes Krystallsystem; für specielle geben auch noch andere Lagen reine Biegungen, — davon mehr im Schlusstheil.

Hieraus folgen einige Regeln für die Beobachtung.

Auf ein Prisma, dessen Längsrichtung eine Symmetrieeaxe im Krystall ist, können ohne weiteres die Biegungsformeln und Beobachtungsmethoden für unkrystallinische Medien angewandt werden, desgl. um ein Prisma, dessen eine Hauptebene in eine Symmetrieebene des Krystalls fällt, in dieser Symmetrieebene zu biegen.

Für andere Prismen und andere Biegungen ist zu beachten, dass im allgemeinen neben den Biegungen Drillungen zu Stande kommen, und die obigen Formeln nur dann gelten, wenn die Biegungen wirklich frei, d. h. ohne Behinderung dieser Nebenänderung geschehen. Legt man wie gewöhnlich das rechtwinklige Prisma mit seinen Enden auf zwei parallele Schneiden, so ist dieser Voraussetzung wahrscheinlich nicht entsprochen, denn bei der Belastung wird ein Moment um die Längsaxe entstehen, und dieses kann, indem es der Torsion entgegenwirkt, umgekehrt die Biegung beeinflussen.

Am einfachsten dürfte dieses zu verhindern sein, indem man der einen als Unterlage dienenden Schneide eine von der Mitte nach den Seiten dachförmig ein wenig abfallende Gestalt giebt. Vielleicht genügt schon die in Praxis stets vorhandene geringe Krümmung der als eben angenommenen Oberfläche der Prismen, um die Drillung zu Stande kommen zu lassen, wenigstens soweit, dass der übrigbleibende Fehler für die Beobachtung unmerklich wird. Eine von Baumgarten¹⁾ mitgetheilte Beobachtung scheint darauf hinzudeuten.

Man kann indessen auch die Auflage auf zwei parallele Schneiden beibehalten, wenn man sich überzeugt, dass die Torsion völlig verhindert ist, und, um die Grösse des dabei entstehenden Fehlers zu bestimmen, event. denselben zu eliminiren, Beobachtungen mit zwei Prismen derselben Gattung aber verschiedenen Dimensionen combinirt.

Es lässt sich nämlich das Problem der reinen Biegung, d. h. der Biegung ohne Torsion für ein Prisma von rechteckigem Querschnitt soweit behandeln, dass man dafür eine Endformel aufstellen kann.

Bei diesem Problem kann man aber über das innere Verhalten des Prismas und demgemäss über die Werthe der Molecularcomponenten keine willkürlichen Annahmen mehr machen.

Ich setze:

$$u = \psi + \xi + z \xi_1 + \frac{z^2}{2} \xi_2, \quad v = \chi + \eta + z \eta_1 + \frac{z^2}{2} \eta_2,$$

$$w = \varphi + \zeta + z \zeta_1,$$

wo ψ, χ, φ Functionen von x und y sind, ξ, η, ζ aber die oben bestimmten Grössen, — nur setze ich $h = \tau_1 = 0$, weil ich eben keine Torsion zu Stande kommen lassen will.

Diese Verfügung hat den Effect, dass in den Gleichungssystemen (2) und (3) b_3 zweimal frei vorkommt, und demgemäss G_1 und G_2 nicht mehr voneinander unabhängig sind, sondern $G_1 \Sigma_{35} = G_2 \Sigma_{36}$.

Die durch dieses Einsetzen entstehenden Werthe der Molecularcomponenten setze ich resp. $(X_x), (Y_y), \dots, (Z_z)$ und:

$$Z_z = (Z_z) - G_1 x - G_2 y,$$

1) Baumgarten, Pogg. Ann. 152. p. 383. 1874.

wo alle die eingeklammerten Glieder dann homogene lineare Functionen von $\partial\psi/\partial x, \partial\chi/\partial y, \partial\psi/\partial y + \partial\chi/\partial x, \partial\varphi/\partial x, \partial\varphi/\partial y$ werden. Sie haben die 3 Gleichungen zu erfüllen:

$$0 = \frac{\partial(X_x)}{\partial x} + \frac{\partial(X_y)}{\partial y}, \quad 0 = \frac{\partial(Y_x)}{\partial x} + \frac{\partial(Y_y)}{\partial y},$$

$$0 = \frac{\partial(Z_x)}{\partial x} + \frac{\partial(Z_y)}{\partial y}.$$

Diese gestalten sich zu drei simultanen, linearen, homogenen Differentialgleichungen 2. Ordnung für $\psi\chi\varphi$, die gelegentlich des Torsionsproblemcs ausführlicher behandelt werden sollen. Hinzu kommen die Randbedingungen:

$$(X_x) \cos \nu x + (\bar{X}_y) \cos \nu y = 0, \quad (\bar{Y}_x) \cos \nu x + (\bar{Y}_y) \cos \nu y = 0,$$

$$(Z_x) \cos \nu x + (\bar{Z}_y) \cos \nu y = 0.$$

Da auch sie in $\partial\varphi/\partial x, \partial\chi/\partial y, (\partial\psi/\partial y + \partial\chi/\partial x), \partial\varphi/\partial y$ homogen sind, können sie $\psi\chi\varphi$, nur bis auf einen gemeinsamen Factor bestimmen. Demgemäss bestimmt sich auch (Z_x) nur bis auf einen solchen, etwa:

$$(Z_x) = C \cdot F(x, y).$$

Für einen rechteckigen Querschnitt von den Seiten $2m$ und $2n$ wird gezeigt werden, dass diese Function die Form hat $F(x/n, y/n)$ [oder bei anderer Wahl der Berechnung $F(x/m, y/m)$]. Dies benutze ich, um die Formeln für die an den Enden wirkenden Momente aufzustellen. Es ist nämlich hiernach:

$$M = - \int x Z_x d\varphi = G_1 Q k_y^2 - \frac{1}{2} m Q C \iint \frac{x}{m} F \left[\left(\frac{x}{m}, \frac{y}{n} \right), \frac{y}{n} \right] d \frac{y}{n} \cdot d \frac{x}{m},$$

$$\Lambda = - \int y Z_y d\varphi = G_2 Q k_x^2 - \frac{1}{2} n Q C \iint \frac{y}{n} F \left[\left(\frac{x}{m}, \frac{y}{n} \right), \frac{y}{n} \right] d \frac{y}{n} \cdot d \frac{x}{m},$$

worin die letzten zwei Integrale nur Functionen von m/n sein können; ich setze sie $F_1(m/n)$ und $F_2(m/n)$. Findet nun eine Biegung in der XZ -Ebene statt, so ist $\Lambda = 0$ zu setzen, also:

$$C = \frac{4 G_2 k_x^2}{n F_2 \left(\frac{m}{n} \right)}.$$

Dadurch wird zugleich:

$$M = G_1 Q k_y^2 - \frac{m}{n} G_2 Q k_x^2 - \frac{F_1 \left(\frac{m}{n} \right)}{F_2 \left(\frac{m}{n} \right)}$$

oder:

$$= Q G_1 \left[k_y^2 - \frac{n m}{3} \frac{\Sigma_{35}}{\Sigma_{36}} \Phi \left(\frac{m}{n} \right) \right].$$

Auf das 1. Glied reducirt sich der Ausdruck, wenn die Torsion nicht gehindert oder nicht vorhanden ist (nämlich die *XZ*-Ebene eine Symmetrieebene ist.)

Es wird weiterhin gezeigt werden, dass die Function Φ höchst wahrscheinlich für schon ziemlich kleine Werthe des Verhältnisses m/n einen merklich constanten Werth annimmt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, das 2. Glied zu eliminiren. Man braucht dazu nämlich nur zwei Prismen von ziemlich grossem, aber verschiedenem Verhältniss m/n zu beobachten und für beide die Formel aufzustellen; dann lässt sich das 2. Glied fortschaffen. Wahrscheinlich genügt schon, $m/n = 5$ zu nehmen; indessen kann dies nur die Beobachtung entscheiden, es wären hierzu dann drei Prismen nöthig.

Angenäherte Lösung des Problems der ungleichförmigen Biegung.

Von den bisherigen, in gewissem Sinne strengen Formeln kann man zu angenäherten übergehen, für den Fall, dass das Prisma an den Seiten aufliegt und in der Mitte belastet wird. Die Componenten des Gewichtes seien Ξ und Π . Die Voraussetzung ist dabei wie erwähnt: dass die Quersdimensionen klein seien gegen die Länge des Prismas. Ob sie hinreichend erfüllt ist, wird durch die Beobachtung geprüft, indem man dasselbe Prisma in verschiedener Länge benutzt; es muss sich dann immer derselbe Werth der Biegungsconstanten ergeben.

Ich betrachte ein Element des Stabes als einen Stab der vorigen Art und habe für denselben das Resultat, dass die Krümmungsradien seiner Axe angenähert gegeben sind durch:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{1}{q_y} = -g_1 \quad \text{für die } XZ\text{-Ebene,}$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \frac{1}{q_x} = -g_2 \quad \text{für die } YZ\text{-Ebene,}$$

φ in beiden positiv gerechnet, wenn es von der Z -Axe hinwegweist. Zugleich findet sich die Grösse der Torsion:

$$\tau_1 = \frac{\partial \tau}{\partial z} = h.$$

Zieht nun am Ende $z = L/2$ eine Kraft = der halben Belastung d. i. $-\frac{1}{2} \Xi$ parallel der X -, $-\frac{1}{2} H$ parallel der Y -Axe, so ist:

$$M = \frac{1}{2} \Xi \left(\frac{1}{2} L - z \right), \quad \Lambda = \frac{1}{2} H \left(\frac{1}{2} L - z \right),$$

und es gibt sich unter Benutzung der Werthe g_1 und g_2 , G_1 und G_2 durch wiederholte Integration:

$$U = \frac{\Sigma_{33} \Xi L^3}{48 \Pi Q k_y^3}, \quad V = \frac{\Sigma_{33} H L^3}{48 \Pi Q k_x^3},$$

$$\tau = - \frac{\frac{\Xi \Sigma_{33}}{k_y^3} - \frac{H \Sigma_{33}}{k_x^3}}{32 \Pi Q} L^2.$$

Für den Fall der Querschnitt rechteckige Form von den Seiten $2m$ und $2n$ parallel der X - und Y -Axe hat, gibt $k_y^2 = m^2/3$, $k_x^2 = n^2/3$; also wird, wenn man kurz die Biegungsconstante:

$$\frac{\Sigma_{33}}{\Pi} = E \quad \text{setzt:}$$

$$U = \frac{E \Xi L^3}{16 Q m^2}, \quad V = \frac{E H L^3}{16 Q n^2}, \quad E$$

$$\tau = \frac{n^2 \Xi \Sigma_{33} - m^2 H \Sigma_{33}}{3^2 \Pi Q n^2 m^2} L^2.$$

Die ersteren beiden Formeln sind den gewöhnlichen Biegleichungen der Form nach identisch, nur der Werth der Biegungsconstante macht den Unterschied aus. Dazu wiederhole ich, dass:

$$\Pi = \begin{vmatrix} A & \Delta & \Gamma & \alpha'' & \alpha' & \alpha \\ \Delta & A' & B & \beta'' & \beta' & \beta \\ \Gamma & B & A'' & \gamma'' & \gamma' & \gamma \\ \alpha'' & \beta'' & \gamma'' & \varepsilon'' & \delta & \eta \\ \alpha' & \beta' & \gamma' & \delta & \varepsilon' & \vartheta \\ \alpha & \beta & \gamma & \eta & \vartheta & \varepsilon \end{vmatrix}$$

ist, und Σ_{hk} in dieser Determinante den Coefficient des h . Elementes der h . Reihe darstellt.

Diese Formeln gelten für die Biegung bei ungehinderter Drillung. Ist letztere durch die Unterstützung aufgehoben, so modificiren sich die Formeln gemäss den Betrachtungen p. 290, und es genügt dann zur Bestimmung der Biegungsconstante E (die auch dann noch auftritt) nicht die Beobachtung nur eines Prismas.

Für welche Orientirungen des Prismas gegen den Krystall, aus dem es gefertigt ist, die Drillung und damit zugleich die Krümmung der Querschnitte von selbst verschwindet, ist bereits oben erörtert worden, soweit es allgemein möglich ist.

Es ist von Interesse, dass der in den Biegungsformeln E im Zähler auftretende Coëfficient E auch hier, wie bei unkrystallinen Medien der durch die Längsdilatation definirte reciproke Elasticitätscoëfficient ist.

Hierzu setze man in den ursprünglichen Gleichungen (0) $x_x y_y \dots$ sämmtlich constant, X_x, Y_y, X_y, Y_z, Z_x gleich Null und $-Z_z$ gleich einer gegebenen Zugkraft p , so ist darin das Problem der Dilatation des Prismas durch einseitigen Zug ausgedrückt. z_z , die Längsdilatation ist dann $= p/E$, wenn E den Elasticitätscoëfficienten bezeichnet. Aus den 6 Gleichungen (0) bestimmt sich aber:

$$z_z = \frac{p \Sigma_{33}}{11}, \text{ also ist: } E = \frac{11}{\Sigma_{33}} = \frac{1}{\epsilon},$$

wie oben bemerkt.

Drillung.

Die Theorie der Torsion von Prismen aus unkrystallinischer Substanz ist zuerst von Saint-Venant¹⁾ auf strenger Grundlage aufgeführt worden; derselbe hat auch gezeigt²⁾, dass die ältere Methode, die z. B. Cauchy auf rechteckige Querschnitte angewandt hatte, nicht einwurfsfrei ist, einzig beim Kreiscylinder richtige Resultate gibt, hingegen für das rechteckige Prisma solche, die nur für den Fall, dass die eine Querdimension sehr klein gegen die andere ist, als Näherungs-

1) Saint-Venant, Mém. des Sav. étrangers. 14. p. 370. 1855.

2) Saint-Venant, Compt. rend. 17. p. 1080. 1843.

formeln anzusehen sind. Das letztere gilt auch von der von Hrn. Geheimrath Neumann abgeleiteten und mir für eine frühere Arbeit¹⁾ freundlich zur Benutzung mitgetheilten Formel für die Torsion eines in beliebiger Weise aus einem regulären Krystall geschnittenen Prismas.

Die Richtigkeit der Saint-Venant'schen Formeln ist schon durch ältere Beobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht und von mir in einer früheren Arbeit²⁾ eingehender erwiesen worden. In der That ist auch in ihrer Ableitung nichts zweifelhaft, und man hat bei der Anwendung nur das Eine zu beachten, dass der Grundannahme Saint-Venant's nicht widersprochen wird, nach welcher die Grundfläche des Cylinders so klein gegen seine Länge zu nehmen ist, dass man statt der wirklichen (unbekannten) Vertheilung der auf sie wirkenden äusseren Kräfte eine beliebige wählen darf, die nur mit jener gleiche Resultanten und Drehungsmomente ergibt. Die Erfüllung dieser Annahme lässt sich aber, wie schon oben bemerkt, jederzeit dadurch controliren, dass man alle Prisma in zwei verschiedenen Längen beobachtet.

Saint-Venant hat bereits Anwendungen seiner eigenthümlichen Methode auf krystallinische Medien gemacht. Die Bemerkung³⁾, dass die Gleichungen für das isotrope rechteckige Prisma mit einer kleinen Abänderung auch gelten, wenn die Substanz des Prismas ein dreifach symmetrischer Krystall ist, und seine Kanten dessen Hauptaxen parallel liegen, gibt unmittelbar die Gesetze für Beobachtungen, die — im allgemeinsten Falle — drei Aggregate von Elasticitätsconstanten zu bestimmen gestatten. Indessen können (abgesehen davon, dass nicht alle Krystallsysteme drei aufeinander senkrechte Hauptaxen besitzen) die Umstände derart sein, dass nicht in allen hierzu nöthigen Orientirungen Prismen herstellbar sind, oder die Anzahl von drei Aggregaten zusammen mit den durch Biegungsbeobachtungen zu erhaltenden nicht ausreicht, alle Elasticitätsconstanten des Minerals zu bestimmen. Darum schien es mir geboten, zu

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 177 1876.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 15. p. 497. 1882.

3) Saint-Venant, l. c. p. 412.

untersuchen, ob sich nicht allgemeinere Fälle behandeln liessen.¹⁾

Dabei bemerkte ich zunächst, dass, weil in einigen Krystallsystemen auch noch andere Richtungen als die Hauptaxen die Eigenschaft haben, „Symmetrieaxen“ zu sein (d. h. senkrecht zu Symmetrieebenen zu stehen) die Saint-Venant'schen Formeln auch noch für einige andere Fälle die Lösung enthalten.

Diese sind aber die einzigen, die sich gegenwärtig streng und vollständig durchführen lassen. Indessen ist dem Physiker schon damit gedient, wenn ihm die Gesetze in einer Form geboten werden, die, ob sie gleich unbekannte Constanten enthält, doch die Anwendung auf die experimentelle Bestimmung physikalischer Constanten gestattet, — und bis zu diesem Ziele habe ich das allgemeine Problem der Torsion eines rechteckigen Prismas aus beliebiger krystallinischer Substanz durchzuführen versucht.

Des theoretischen Interesses sowie gewisser Folgerungen wegen behandle ich im Folgenden nach einigen allgemeinen Vorbereitungen zunächst das Problem der Drillung für den elliptischen Cylinder, das sich ganz allgemein höchst einfach durchführen lässt, und gehe erst dann zum rechtwinkligen Prisma über. Hier reproducire ich zuerst die Saint Venant'sche Ableitung der Torsionsgleichung für den einzigen Fall, der sich bis zu Ende durchführen lässt; dabei wird zugleich das Ziel näher bezeichnet, dem in den anderen Fällen zuzustreben ist. Das nächste, allgemeinere Problem der Drillung eines Prismas, dessen Hauptaxe normal zu einer Symmetrieebene im Krystall steht, lässt sich bis zur letzten Constantenbestimmung durchführen, zu der gegenwärtig die Analysis noch nicht die Mittel bietet, — aber es wird eine Formel für die Beobachtung gewonnen. Der allgemeinste Fall beliebiger Lage des Prismas im Krystall wird nie-

1) Saint-Venant bespricht zwar l. c. p. 266 noch einen Fall, in welchem seine Methode anwendbar ist, aber dieser hat keine praktische Bedeutung, denn um die ihm entsprechende Orientirung des Prismas gegen den Krystall zu finden, muss man eben die Constanten bereits kennen, die wir als Ziel der Beobachtung ansehen.

mal s streng durchzuführen sein, weil er für die Exponenten der particulären Integrale auf eine Gleichung sechsten Grades führt. Hier ist auch die Ableitung der Endformel nicht mit derjenigen Strenge möglich, wie im vorigen Fall, indessen ist dies, da die Beobachtung leicht eine Prüfung liefern kann, kaum von Bedeutung. Ich behandle zuerst den einfacheren Fall, dass die Ebene durch die Längsaxe und eine Querdimension in eine krystallinische Symmetrieebene fällt, und führe dann auf diesen den denkbar allgemeinsten in gewisser Hinsicht zurück.

Allgemeines. Die Torsion des elliptischen Cylinders.

Das allgemeine Problem der Torsion ist insofern dem der „gleichmässigen“ Biegung, wie sie durch Drehungsmomente um Axen, die in den Endflächen liegen, hervorgebracht wird, verwandt, als auch bei ihm die Molecularkräfte als in jedem Querschnitt gleich, d. h. unabhängig von z angesehen werden müssen. Wir haben demnach auch hier damit zu beginnen, Formeln aufzustellen, die dies ausdrücken, und wir können unmittelbar die auf p. 286 aufgestellten herübernehmen, nach welchen:

$$u = \xi - z \left(h y - g_1 \frac{l-z}{2} \right), \quad v = \eta + z \left(h x + g_2 \frac{l-z}{2} \right).$$

$$w = \zeta + z (g_1 x + g_2 y + g_3) \quad \text{und demgemäss:}$$

$$-X_x = A \frac{\partial \xi}{\partial x} + \Delta \frac{\partial \eta}{\partial y} + \Gamma (g_1 x + g_2 y) + \alpha'' \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \right)$$

$$+ \alpha' \left(h x + g_2 \frac{l}{2} + \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right) + \alpha \left(-h y + g_1 \frac{l}{2} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)$$

ist und die anderen desgleichen.

Aber beim Torsionsproblem ist nicht die Componente Z_z auf den Grundflächen wirksam, sondern X_z und Y_z , — diese können also keinesfalls überall = 0 sein, vielmehr müssen sie um der Gleichung

$$0 = \frac{\partial X_z}{\partial x} + \frac{\partial Y_z}{\partial y} \quad \text{zu genügen, sich so ausdrücken:}$$

$$Y_z = \frac{\partial \Omega}{\partial x}, \quad X_z = -\frac{\partial \Omega}{\partial y}.$$

Ebenso müssen die Componenten $X_x Y_y X_y$ um den Bedingungen

$$0 = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y}, \quad 0 = \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y}$$

zu genügen, die Form haben:

$$-X_x = \frac{\partial^2 \Omega'}{\partial y^2}, \quad X_y = Y_x = \frac{\partial^2 \Omega'}{\partial x \partial y}, \quad -Y_y = \frac{\partial^2 \Omega'}{\partial x^2}.$$

Zugleich drücken sich die Randbedingungen, die allgemein lauten:

$$\bar{X}_x \cos(\nu, x) + \bar{X}_y \cos(\nu, y) = 0, \quad \bar{Y}_x \cos(\nu, x) + \bar{Y}_y \cos(\nu, y) = 0, \\ \bar{Z}_x \cos(\nu, x) + \bar{Z}_y \cos(\nu, y) = 0$$

aus in Form vollständiger Differentiale, die, längs des Randes integriert, geben, falls man die Integrationsconstanten in die Functionen hineingezogen denkt:

$$\frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial x} = 0, \quad \bar{\Omega} = 0,$$

wo sich die ersten beiden mit den Factoren dy und dx zusammenfassen und noch einmal integrieren lassen zu:

$$\bar{\Omega} = 0.$$

Alle diese vier Gleichungen müssen durch die Coordinaten der Peripheriepunkte erfüllt werden.

Man kann das ganze Problem in Ω und Ω' ausdrücken, wenn man die fünf Gleichungen für die Molecularcomponenten $X_x Y_y X_y Z_x Z_y$ in der Form:

$$-X_x - \Gamma(g_1 x + g_2 y) = A \frac{\partial \xi}{\partial x} + \Delta \frac{\partial \eta}{\partial y} + \alpha' \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) \\ + \alpha' \left(h x + g_2 \frac{l}{2} + \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right) + \alpha \left(-h y + g_1 \frac{l}{2} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)$$

nach den fünf Factoren auf der rechten Seite auflöst und dann $\xi \eta \zeta$ eliminirt. Man erhält so für Ω und Ω' zwei simultane Differentialgleichungen von der Form:

$$\left. \begin{aligned} L \frac{\partial^4 \Omega'}{\partial y^4} - M \frac{\partial^4 \Omega'}{\partial y^3 \partial x} + N \frac{\partial^4 \Omega'}{\partial x^2 \partial y^2} - O \frac{\partial^4 \Omega'}{\partial y \partial x^3} + P \frac{\partial^4 \Omega'}{\partial x^4} \\ + Q \frac{\partial^3 \Omega}{\partial y^3} - R \frac{\partial^3 \Omega}{\partial y^2 \partial x} + S \frac{\partial^3 \Omega}{\partial y \partial x^2} - T \frac{\partial^3 \Omega}{\partial x^3} = 0, \\ l \frac{\partial^3 \Omega'}{\partial y^3} - m \frac{\partial^3 \Omega'}{\partial y^2 \partial x} + n \frac{\partial^3 \Omega'}{\partial y \partial x} - p \frac{\partial^3 \Omega'}{\partial x^3} \\ + q \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y^2} - r \frac{\partial^2 \Omega}{\partial x \partial y} + s \frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} = t. \end{aligned} \right\} a.$$

Jede zwei Functionen Ω und Ω' , für die diese Gleichungen (a) gelten, für welche in der Peripherie die vier Gleichungen (b) erfüllt sind und für welche eben diese Gleichungen eine geschlossene Curve darstellen, geben einen Querschnitt, für den das allgemeinste Torsionsproblem durchgeführt ist. Es dürfte nicht schwer sein, ganze rationale Functionen für Ω und Ω' diesen Bedingungen entsprechend zu finden; ich habe auf diesem Wege zuerst das Problem des elliptischen Cylinders behandelt, das ich, um des Folgenden willen, hier etwas anders durchführe.

Die Ausdrücke für die Molecularcomponenten lassen sich von den linearen und constanten Gliedern zum grössten Theil befreien, wenn man in $u v w$ setzt:

$$\xi = \psi + a_1 \frac{x^2}{2} + b_1 xy + c_1 \frac{y^2}{2} + d_1 x + e_1 y$$

$$\eta = \chi + a_2 \frac{x^2}{2} + b_2 xy + c_2 \frac{y^2}{2} + d_2 x + e_2 y$$

$$\zeta = \varphi + a_3 \frac{x^2}{2} + b_3 xy + c_3 \frac{y^2}{2} + d_3 x + e_3 y.$$

Lässt man die constanten Terme in allen verschwinden, entsprechend dem Umstand, dass auf die Grundflächen nur Drehungsmomente wirken, so erhält man die sechs Gleichungen (1) von p. 286 wieder, die ergeben:

$$d_1 = c_2 = g_3 = e_1 + d_2 = e_3 + g_2 \frac{l}{2} = d_3 + g_1 \frac{l}{2} = 0.$$

Die Coëfficienten von x sind aber nur in fünf Ausdrücken zum Verschwinden zu bringen; ich behalte daher den in $-Y_z$ unter der Bezeichnung H_1 bei und habe:

$$\left. \begin{aligned} 0 &= A a_1 + \Delta b_2 + \Gamma g_1 + \alpha'' (b_1 + a_2) + \alpha' (h + b_3) + \alpha a_3 \\ 0 &= \Delta a_1 + A' b_2 + B g_1 + \beta'' (b_1 + a_2) + \beta' (h + b_3) + \beta a_3 \\ 0 &= \Gamma a_1 + B b_2 + A'' g_1 + \gamma'' (b_1 + a_2) + \gamma' (h + b_3) + \gamma a_3 \\ 0 &= \alpha'' a_1 + \beta'' b_2 + \gamma'' g_1 + \epsilon'' (b_1 + a_2) + \delta (h + b_3) + \eta a_3 \\ H_1 &= \alpha' a_1 + \beta' b_2 + \gamma' g_1 + \delta (b_1 + a_2) + \epsilon' (h + b_3) + \vartheta a_3 \\ 0 &= \alpha a_1 + \beta b_2 + \gamma g_1 + \eta (b_1 + a_2) + \vartheta (h + b_3) + \epsilon a_3 \end{aligned} \right\} 4.$$

Ebenso sind von den Coëfficienten von y nur fünf zu Null zu machen; ich behalte zunächst den in $-X_z$ bei und setze ihn $= H_2$, dann ist also¹⁾:

1) Welche Componenten man homogen macht, ist natürlich im allgemeinen gleichgültig, die Wahl wird aber verschiedene Formen des

$$\begin{aligned}
0 &= A b_1 + \Delta c_2 + \Gamma g_2 + \alpha''(c_1 + b_2) + \alpha' c_3 + \alpha(-h + b_3) \\
0 &= \Delta b_1 + A' c_2 + B g_2 + \beta''(c_1 + b_2) + \beta' c_3 + \beta(-h + b_3) \\
0 &= \Gamma b_1 + B c_2 + A'' g_2 + \gamma''(c_1 + b_2) + \gamma' c_3 + \gamma(-h + b_3) \\
0 &= \alpha'' b_1 + \beta'' c_2 + \gamma'' g_2 + \epsilon''(c_1 + b_2) + \delta c_3 + \epsilon(-h + b_3) \\
0 &= \alpha' b_1 + \beta' c_2 + \gamma' g_2 + \delta(c_1 + b_2) + \epsilon' c_3 + \vartheta(-h + b_3) \\
H_2 &= \alpha b_1 + \beta c_2 + \gamma g_2 + \epsilon(c_1 + b_2) + \vartheta c_3 + \epsilon(-h + b_3)
\end{aligned} \quad 5.$$

Diese zwei Systeme ergeben alle zwölf eingeführten Unbekannten, speciell:

$$\begin{aligned}
\frac{g_1}{H_1} &= \frac{\Sigma_{35}}{11}, \quad \frac{g_2}{H_2} = \frac{\Sigma_{33}}{11} \\
\frac{b_3 + h}{H_1} &= \frac{\Sigma_{55}}{11}, \quad \frac{b_3 - h}{H_2} = \frac{\Sigma_{66}}{11}, \quad \text{also: } h = \frac{\Sigma_{55} H_1 - \Sigma_{66} H_2}{2 \cdot 11} \quad 1)
\end{aligned}$$

Die Wahl der H_1 und H_2 ist so getroffen, dass nun die Hauptgleichungen in $q \psi \chi$ homogen sind, sie werden also durch $q = \psi = \chi = 0$ erfüllt, und ich werde, ehe ich das Prisma von rechteckigem Querschnitt vornehme, erst diesen einfachsten Fall discutiren, der auch jenen aufklären wird.

Ist $q = \psi = \chi = 0$, so ist auch $X_x Y_y Z_z X_y$ überall $= 0$, also auch $\Omega' = 0$ und die darauf bezüglichen Randgleichungen sind erfüllt. Ferner ist

$$\begin{aligned}
-Y_z &= H_1 x & -Z_x &= H_2 y, \\
\text{also } \Omega &= 0 \text{ hier } K - \frac{H_1 x^2}{2} + \frac{H_2 y^2}{2} = 0
\end{aligned}$$

die Gleichung, die durch die Coordinaten der Randpunkte allein erfüllt zu werden braucht, — d. h. die Gleichung der Peripherie des Querschnittes. Setzt man:

$$\frac{H_1}{2K} = \frac{1}{a^2}, \quad \frac{H_2}{2K} = -\frac{1}{b^2},$$

so erkennt man, dass durch diese Verfügung die obigen Werthe von uvw das Problem der Torsion für einen Cylinder von dem elliptischen Querschnitt:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$$

für jedes krystallinische Medium lösen.

Resultates ergeben. Nur für das 1. Problem des elliptischen Cylinders ist, wie weiterhin klar werden wird, diese bestimmte Verfügung nothwendig.

1) Dabei ist, da die Determinante 11 symmetrisch ist, $\Sigma_{35} = \Sigma_{53}$.

Es ergibt sich für diesen Fall speciell die Grösse der Torsion¹⁾:

$$h = \tau_1 = \frac{K}{11} \left(\frac{\Sigma_{35}}{a^2} + \frac{\Sigma_{36}}{b^2} \right),$$

ferner, wenn man die Werthe der Hauptträgheitsmomente des Querschnitts berücksichtigt:

$$\int x^2 dq = Q k_y^2 = \frac{Q a^2}{4}, \quad \int y^2 dq = Q k_x^2 = \frac{Q b^2}{4}$$

aus den Gleichungen (C₁'):

$$N = - \int (Y_x x - X_y y) dq = + \frac{Q}{4} (H_1 a^2 - H_2 b^2)$$

und durch Einsetzen von H_1 und H_2 hieraus $N = KQ$, also umgekehrt:

$$H_1 = \frac{2N}{Q a^2}, \quad H_2 = - \frac{2N}{Q b^2}$$

und:

$$\tau_1 = \frac{1}{l} = \frac{N(b^2 \Sigma_{35} + a^2 \Sigma_{36})}{11 Q a^2 b^2},$$

d. h. den Torsionswinkel durch die gegebenen Grössen vollständig bestimmt.

Aber das ausgeübte Moment um die Längsaxe N bewirkt zugleich eine Biegung des Prismas, für deren Componenten nach der XZ - und YZ -Ebene die Grösse des Pfeiles mit g_1 und g_2 proportional ist, und zwar ist:

$$g_1 = \frac{\Sigma_{35}}{11} \cdot \frac{2N}{Q a^2}, \quad g_2 = - \frac{\Sigma_{36}}{11} \cdot \frac{2N}{Q b^2}.$$

Das sind aber dieselben Functionen Σ_{35} und Σ_{36} , auf die das Biegungsproblem führte, und deren Verschwinden in gewisser Weise die Bedingung dafür war, dass ein um die X - oder Y -Axe drehendes Moment nur eine Biegung und keine Drillung hervorbrachte.

Es ist demnach auf Grund der Discussion dieser Determinanten Σ_{35} und Σ_{36} auf p. 288 hier das Resultat auszusprechen, dass allgemein, nur wenn die Cylinderaxe normal auf einer krystallographischen Symmetrieebene steht (ein specieller Fall ist, dass sie in eine Hauptaxe eines doppelt symmetrischen Krystalles fällt, und die Axen

1) Die Discussion der Form des gefalteten Querschnittes, die durch den Werth von w gegeben ist, lässt sich leicht ausführen, würde aber zuviel Raum beanspruchen.

der Querschnittsellipse in die beiden anderen), ein Moment um die Z -Axe reine Torsion ohne Biegung bewirkt. Für specielle Krystallsysteme werden später noch einzelne andere Fälle derart nachgewiesen werden. Fällt hingegen die Ebene durch die Längsaxe und eine Hauptaxe des Querschnitts, z. B. die XZ -Ebene, in eine krystallographische Symmetrieebene hinein, so verschwindet im allgemeinen nur eine der beiden Determinanten (hier Σ_{35}), es bleibt dann also eine Biegung in einer Hauptebene übrig.

Diese Resultate sind ihrer ganzen Natur nach nicht von der Gestalt des Cylinderquerschnitts abhängig und ohne weiteres auf alle anderen doppelt-symmetrischen Querschnitte (z. B. also auch rechteckige) auszudehnen.

Es ist zugleich von praktischer Bedeutung, die Abweichungen kennen zu lernen, welche von den obigen Resultaten eintritt, wenn das Prisma bei der Torsion so befestigt ist, dass die Biegung ganz oder theilweise verhindert ist, und von theoretischem Interesse, dass sich für den elliptischen Querschnitt das Problem der reinen Torsion, der reinen Biegung und aller Combinationen höchst einfach durchführen lässt; darum gehe ich darauf noch etwas ein.

Wirken ausser den drehenden Kräften:

$$X = H_2 y, \quad Y = H_1 x$$

auf die freie Grundfläche noch die Zugkräfte:

$$Z = G_1 x + G_2 y,$$

so müssen diese nach p. 297 in allen Querschnitten ebenso wirken.

Demzufolge ist in der dritten Formel des Systems (4) und (5) auf p. 299 und 300 links statt 0 G_1 und G_2 zu setzen, und es bestimmen sich dann die wichtigsten der Coëfficienten in uvw so:

$$\begin{aligned} \Pi g_1 &= G_1 \Sigma_{33} + H_1 \Sigma_{35} & \Pi(b_3 + h) &= G_1 \Sigma_{35} + H_1 \Sigma_{55} \\ \Pi g_2 &= G_2 \Sigma_{33} + H_2 \Sigma_{35} & \Pi(b_3 - h) &= G_2 \Sigma_{35} + H_2 \Sigma_{55} \end{aligned}$$

$$\text{also:} \quad h = \tau_1 = \frac{G_1 \Sigma_{35} - G_2 \Sigma_{33} + H_1 \Sigma_{55} - H_2 \Sigma_{35}}{2 \Pi}.$$

Nun ist aber:

$$G_1 = + \frac{4M}{Qa^2}, \quad G_2 = + \frac{4\Lambda}{Qb^2}, \quad H_1 = + \frac{2N}{Qa^2}, \quad H_2 = - \frac{2N}{Qb^2}$$

$$\text{also: } g_1 = + \frac{2(2M \Sigma_{35} + N \Sigma_{35})}{11 Q a^2}, \quad g_2 = + \frac{2(2\Lambda \Sigma_{33} - N \Sigma_{35})}{11 Q b^2}$$

$$\tau_1 = \frac{\tau}{l} = \frac{N(b^2 \Sigma_{55} + a^2 \Sigma_{66}) + 2b^2 M \Sigma_{35} - 2a^2 \Lambda \Sigma_{36}}{211}.$$

Diese Formeln enthalten die Lösung der gestellten Frage.

Speciell zeigen sie, dass, um die Biegung völlig aufzuheben, die Momente M und Λ sein müssen:

$$M = - \frac{N}{2} \frac{\Sigma_{35}}{\Sigma_{33}}, \quad \Lambda = + \frac{N}{2} \frac{\Sigma_{35}}{\Sigma_{33}}$$

und dadurch das Gesetz für den Torsionswinkel wird:

$$\tau_1 = \frac{\tau}{l} = \frac{N}{211 \Sigma_{33}} \left[b^2 (\Sigma_{55} \Sigma_{33} - \Sigma_{35}^2) + a^2 (\Sigma_{66} \Sigma_{33} - \Sigma_{36}^2) \right].$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich durch die zwei Glieder Σ_{35}^2 und Σ_{36}^2 von dem früheren. Und dies ergibt (abermals für alle Arten von Querschnitten) das Resultat, dass der Drehungswinkel, der demselben Torsionsmoment entspricht, bei der reinen Drillung stets kleiner erscheint, als bei der freien. Da die Glieder Σ_{35} und Σ_{36} beträchtliche Grösse haben können, so ist hieraus die Regel für die Beobachtung zu erschliessen, dass man entweder Prismen benutzen muss, für welche diese Biegungen und damit Σ_{35} und Σ_{36} von selbst verschwinden, oder Vorkehrungen treffen, dass die gedrillten Prismen an ihrer natürlichen Biegung nicht gehindert werden. Die bequemste Art der Befestigung durch Einklemmen oder Einkitten der Enden entspricht dem keineswegs, und ich möchte glauben, dass einige der stärkeren Abweichungen zwischen den Torsionsbeobachtungen an Steinsalz¹⁾ wirklich von der Einwirkung eines Drehungsmomentes M oder Λ herrühren. Indessen kann man die Befestigung leicht so abändern, dass diese Gefahr beseitigt ist; ich werde bei der demnächstigen Mittheilung weiterer Beobachtungen davon ausführlicher sprechen.

Analog kann man das Problem der reinen Biegung behandeln, indem man in obigen Formeln $\tau_1 = 0$, also:

$$N(b^2 \Sigma_{55} + a^2 \Sigma_{66}) = -2(b^2 M \Sigma_{35} - a^2 \Lambda \Sigma_{36})$$

setzt. Dadurch wird dann:

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 211 (1876).

$$g_1 = \frac{4}{11 Q a^2} \left[\frac{M (\Sigma_{33} (b^2 \Sigma_{55} + a^2 \Sigma_{66}) - b^2 \Sigma_{33}^2) + a^2 \Lambda \Sigma_{35} \Sigma_{36}}{b^2 \Sigma_{55} + a^2 \Sigma_{66}} \right]$$

$$g_2 = \frac{4}{11 Q b^2} \left[\frac{\Lambda (\Sigma_{33} (b^2 \Sigma_{55} + a^2 \Sigma_{66}) - a^2 \Sigma_{36}^2) + b^2 M \Sigma_{35} \Sigma_{36}}{b^2 \Sigma_{55} + a^2 \Sigma_{66}} \right]$$

und dies zeigt, dass man allerdings stets durch ein passendes N die Drillung aufheben kann, aber im allgemeinen nicht eine reine Biegung in einer Hauptebene erhält, wenn man ausser N nur M oder nur Λ wirken lässt. Die Biegungscoefficienten sind hier wesentlich von den bei der freien Biegung (mit unbehinderter Torsion) auftretenden verschieden.

Das rechteckige Prisma.

I. Die Kanten des Prismas sind krystallographische Symmetriemaxen. Das System Molecularcomponenten wird in diesem Falle:

$$\begin{aligned} -X_x &= A x_x + \Delta y_y + \Gamma z_z, & -X_y &= \varepsilon'' y_y, \\ -Y_y &= \Delta x_x + A' y_y + B z_z, & -Y_z &= \varepsilon' y_z, \\ -Z_z &= \Gamma x_x + B y_y + A'' z_z, & -Z_x &= \varepsilon z_x. \end{aligned}$$

Setzt man hierin:

$$u = -\tau_1 z y, \quad v = +\tau_1 z x, \quad w = +\tau_1 \Phi(x y),$$

so wird:

$$x_x = y_y = z_z = x_y = 0, \quad y_z = \tau_1 \left(x + \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right), \quad z_x = \tau_1 \left(-y + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)$$

und demzufolge das ganze System Gleichungen (A) erfüllt, wenn nur:

$$\varepsilon \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \varepsilon' \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 0$$

für alle xy ist.

Die Randbedingungen (B) werden zugleich:

$$\text{für } y = \pm n \quad x + \frac{\partial \Phi}{\partial y} = 0,$$

$$\text{für } x = \pm m \quad -y + \frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0,$$

$$\text{endlich für } x = y = 0, \quad \Phi = 0,$$

die übrigen sind identisch erfüllt.

Nimmt man ferner:

$$\Phi = \varphi - xy,$$

so wird etwas einfacher sein:

$$\varepsilon \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \varepsilon' \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0, \text{ und:}$$

$$\begin{aligned} \text{für } y = \pm n \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0, \quad \text{für } x = \pm m \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 2y, \\ \text{für } x = y = 0, \quad \varphi = 0. \end{aligned}$$

Dies erfüllt man durch:

$$\varphi = \sum_0^\infty h! \left(e^{\frac{2h+1}{2} \pi \frac{x}{n} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}} - e^{-\frac{2h+1}{2} \pi \frac{x}{n} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}} \right) P_h \sin \frac{2h+1}{2} \frac{\pi y}{n},$$

wenn man P_h so bestimmt, dass:

$$\sum_0^\infty h \frac{2h+1}{2} \cdot \frac{\pi}{n} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}} \left(e^{\frac{2h+1}{2} \pi \frac{m}{n} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}} + e^{-\frac{2h+1}{2} \pi \frac{m}{n} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}} \right) P_h \sin \frac{2h+1}{2} \frac{\pi y}{n} = 2y.$$

Hierzu muss sein:

$$P_h = \frac{4(-1)^{h+1} n^2}{\sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}} \left(\frac{2h+1}{2} \right)^3 \pi^3 \left(e^{\mu \frac{m}{n}} + e^{-\mu \frac{m}{n}} \right)}$$

wenn man kurz: $\frac{2h+1}{2} \pi \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}} = \mu$ setzt.

Dadurch bestimmt sich endlich, weil:

$$N = 2 \int y X_2 dq = -2 \tau_1 \varepsilon \int y \left(-2y + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dq$$

ist: $\tau_1 = \frac{\tau}{l} = \frac{N}{\varepsilon \left(4 Q k_x^2 - n^4 f\left(\frac{m}{n}\right) \right)}$

worin: $k_x^2 = \frac{n^2}{3},$

$$f\left(\frac{m}{n}\right) = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}} \left(\frac{4}{\pi} \right)^5 \sum_0^\infty h \frac{1}{(2h+1)^5} \frac{e^{\mu \frac{m}{n}} - e^{-\mu \frac{m}{n}}}{e^{\mu \frac{m}{n}} + e^{-\mu \frac{m}{n}}}.$$

Hätte man eingeführt $\Phi = \varphi + xy$, so hätte sich gefunden:

$$\frac{\tau}{l} = \frac{N}{\varepsilon \left(4 Q k_y^2 - m^4 f_1\left(\frac{m}{n}\right) \right)}; \quad f_1\left(\frac{n}{m}\right) = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}} \left(\frac{4}{\pi} \right)^5 \sum_0^\infty h \frac{1}{(2h+1)^5} \frac{e^{\nu \frac{n}{m}} - e^{-\nu \frac{n}{m}}}{e^{\nu \frac{n}{m}} + e^{-\nu \frac{n}{m}}},$$

worin:
$$v = \frac{2h+1}{2} \pi \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon'}} \text{ und } k_y^2 = \frac{m^2}{3}.$$

Schon in diesem einfachsten Falle wird sonach die Endformel ihrer transcendenten Natur wegen zur Berechnung von ϵ' oder ϵ aus den Beobachtungen sehr ungeeignet. Da aber die Function f die Eigenschaft hat, bereits für ziemlich kleine Werthe von $m/n \cdot \sqrt{\epsilon'/\epsilon}$ äusserst nahe constant zu werden, — nämlich von dem Werth 2 bis ∞ sich nicht um $1/1000$ mehr zu ändern, — so wird man vielleicht am praktischsten so verfahren, dass man die Beobachtungen zweier identisch orientirter Prismen von verschiedenem m oder n , aber ziemlich grossen Verhältniss m/n ($= 5$ bis 10) combinirt, um das zweite Glied des Nenners zu eliminiren. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, dass diejenigen Elasticitätsconstanten, die bei unkrystallinischen Medien einander gleich sind, bei krystallinischen sich auch nur unerheblich d. h. nicht wohl um mehr als das Doppelte unterscheiden¹⁾ und demgemäss für $m/n = 5$ bereits $m/n \cdot \sqrt{\epsilon'/\epsilon}$ stets 2 übersteigt. Die Beobachtung selbst gestattet die Controle, entweder indem man durch verschieden orientirte Prismen ϵ'/ϵ wirklich bestimmt, oder aber durch ein drittes Prisma der ersten Art mit anderen n und m sich überzeugt, ob sich innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen f constant ergibt.

Ist dies Verfahren schon in dem einfachsten, völlig durchführbaren Falle unter Umständen praktisch, so wird es nicht als Mangel erscheinen, wenn in den weiteren Fällen, die nicht durchführbar sind, in der Endformel eine ähnliche Function f erscheint, die in ihrer Form unbekannt ist, und von der nur gezeigt werden kann, dass sie für Werthe m/n (n soll immer als das kleinere gelten) von der besprochenen Ordnung constant ist. Mehr braucht man ja

1) Dass Kalkspath, welcher in optischer Hinsicht eine Ausnahmestellung hinsichtlich der Grösse der Doppelbrechung einnimmt, in verschiedenen Richtungen Elasticitätscoefficienten besitzt, die sich im Maximum wie 3:1 verhalten, darf hierfür als Bestätigung gelten. Vergl. Baumgarten l. c. p. 384.

Jede zwei Functionen Ω und Ω' , für die diese Gleichungen (a) gelten, für welche in der Peripherie die vier Gleichungen (b) erfüllt sind und für welche eben diese Gleichungen eine geschlossene Curve darstellen, geben einen Querschnitt, für den das allgemeinste Torsionsproblem durchgeführt ist. Es dürfte nicht schwer sein, ganze rationale Functionen für Ω und Ω' diesen Bedingungen entsprechend zu finden; ich habe auf diesem Wege zuerst das Problem des elliptischen Cylinders behandelt, das ich, um des Folgenden willen, hier etwas anders durchführe.

Die Ausdrücke für die Molecularcomponenten lassen sich von den linearen und constanten Gliedern zum grössten Theil befreien, wenn man in $u v w$ setzt:

$$\xi = \psi + a_1 \frac{x^2}{2} + b_1 xy + c_1 \frac{y^2}{2} + d_1 x + e_1 y$$

$$\eta = \chi + a_2 \frac{x^2}{2} + b_2 xy + c_2 \frac{y^2}{2} + d_2 x + e_2 y$$

$$\zeta = \varphi + a_3 \frac{x^2}{2} + b_3 xy + c_3 \frac{y^2}{2} + d_3 x + e_3 y.$$

Lässt man die constanten Terme in allen verschwinden, entsprechend dem Umstand, dass auf die Grundflächen nur Drehungsmomente wirken, so erhält man die sechs Gleichungen (1) von p. 286 wieder, die ergeben:

$$d_1 = e_2 = g_3 = e_1 + d_2 = e_3 + g_2 \frac{l}{2} = d_3 + g_1 \frac{l}{2} = 0.$$

Die Coëfficienten von x sind aber nur in fünf Ausdrücken zum Verschwinden zu bringen; ich behalte daher den in $-Y_z$ unter der Bezeichnung H_1 bei und habe:

$$\left. \begin{aligned} 0 &= A a_1 + \Delta b_2 + \Gamma g_1 + \alpha'' (b_1 + a_2) + \alpha' (h + b_3) + \alpha a_3 \\ 0 &= \Delta a_1 + A' b_2 + B g_1 + \beta'' (b_1 + a_2) + \beta' (h + b_3) + \beta a_3 \\ 0 &= \Gamma a_1 + B b_2 + A'' g_1 + \gamma'' (b_1 + a_2) + \gamma' (h + b_3) + \gamma a_3 \\ 0 &= \alpha'' a_1 + \beta'' b_2 + \gamma'' g_1 + \epsilon'' (b_1 + a_2) + \delta (h + b_3) + \eta a_3 \\ H_1 &= \alpha' a_1 + \beta' b_2 + \gamma' g_1 + \delta (b_1 + a_2) + \epsilon' (h + b_3) + \vartheta a_3 \\ 0 &= \alpha a_1 + \beta b_2 + \gamma g_1 + \eta (b_1 + a_2) + \vartheta (h + b_3) + \epsilon a_3 \end{aligned} \right\} 4.$$

Ebenso sind von den Coëfficienten von y nur fünf zu Null zu machen; ich behalte zunächst den in $-X_z$ bei und setze ihn $= H_2$, dann ist also¹⁾:

1) Welche Componenten man homogen macht, ist natürlich im allgemeinen gleichgültig, die Wahl wird aber verschiedene Formen des

$$\text{für } x = \pm m \quad \partial \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 2y \left(\frac{\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2}{\varepsilon'} \right),$$

$$\text{für } y = \pm n \quad \varepsilon' \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \partial \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \text{ für } x \text{ und } y = 0, \varphi = 0.$$

Desgleichen, wenn man nimmt:

$$\Psi = \varphi_1 + xy - \frac{\vartheta}{\varepsilon} x^2, \text{ auf:}$$

$$0 = \varepsilon \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + 2 \partial \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x \partial y} + \varepsilon' \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial y^2},$$

$$\text{für } x = \pm m \quad \partial \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} = 0,$$

$$\text{für } y = \pm n \quad \varepsilon' \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} + \partial \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} = + 2x \left(\frac{\vartheta^2 - \varepsilon' \varepsilon}{\varepsilon} \right) \text{ und für } x \text{ und } y = 0, \varphi = 0.$$

Beide Systeme kann man in gleicher Weise als Ausgangspunkt wählen; ich nehme das erstere, weil es unter der Annahme $n < m$ die gewünschte Gestalt der Endgleichung ergibt.

Eine particuläre Lösung für φ ist:

$$e^{\mu x + \nu y}, \text{ wenn } \varepsilon \mu^2 + 2 \partial \mu \nu + \varepsilon' \nu^2 = 0.$$

Der allgemeinste Fall wird erhalten, wenn man μ und ν complex:

$$\mu = p' \pm iq' \quad \nu = p \pm iq,$$

und also das particuläre Integral nimmt:

$$e^{p'x + py} (P \sin(q'x + qy) + Q \cos(q'x + qy)).$$

Dann müssen p und q genügen den Gleichungen:

$$\begin{aligned} \varepsilon(p'^2 - q'^2) + 2 \partial(pp' + qq') + \varepsilon'(p^2 - q^2) &= 0, \\ \varepsilon p'q' + \partial(p'q + qp) + \varepsilon'pq &= 0. \end{aligned}$$

Mit einem solchen particulären Integral ist zunächst der Bedingung zu genügen, dass für $y = \pm n$ und beliebiges x sein soll:

$$\varepsilon' \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \partial \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0,$$

$$\begin{aligned} \text{d. h.:} \quad & \sin(q'x \pm qn) [P(\varepsilon'p + \partial p') - Q(\varepsilon'q + \partial q')] \\ & + \cos(q'x \pm qn) [Q(\varepsilon'p + \partial p') + P(\varepsilon'q + \partial q')] = 0. \end{aligned}$$

Wären alle p und q endlich, so würde hieraus folgen P und $Q = 0$, also keine Lösung. Darum ist $q' = 0$ zu setzen. Die beiden Gleichungen für p , p' und q werden dann:

$\epsilon p'^2 + 2 \vartheta p p' + \epsilon' (p^2 - q^2) = 0$ und $\vartheta p' + \epsilon' p = 0$,
unsere Randbedingung aber:

$$\pm Q \sin qn + P \cos qn = 0.$$

Sie ergibt: $Q = 0$ und $qn = \frac{2h+1}{2} \pi$,

oder: $P = 0$ und $qn = h\pi$.

Wir erhalten also zwei Systeme particulärer Integrale. Ich unterscheide sie durch untere Indices, indem ich für die erste Gattung setze:

$$q = \frac{2h+1}{2} \cdot \frac{\pi}{n} = \frac{x_1}{n} \text{ und die zugehörigen } p = \frac{\lambda_1}{n}, p' = \frac{\lambda'_1}{n},$$

und für die zweiten:

$$q = \frac{h\pi}{n} = \frac{x_2}{n} \text{ und entsprechend } p = \frac{\lambda_2}{n}, p' = \frac{\lambda'_2}{n},$$

wo dann für beide Arten ist:

$$\vartheta \lambda' + \epsilon' \lambda = 0, \quad \lambda^2 = \frac{\vartheta^2 x^2}{\epsilon' \epsilon - \vartheta^2}, \quad \lambda'^2 = \frac{\epsilon'^2 x^2}{\epsilon' \epsilon - \vartheta^2},$$

also λ und λ' n oder m nicht mehr enthalten. So wird die vollständige Lösung:

$$\varphi = \sum_{-\infty}^{+\infty} h \left(e^{\frac{1}{n}(\lambda'_1 x + \lambda_1 y)} P_h \sin \frac{x_1 y}{n} + e^{\frac{1}{n}(\lambda'_2 x + \lambda_2 y)} Q_h \cos \frac{x_2 y}{n} \right).$$

Hiermit ist nun die Bedingung zu erfüllen, dass für $x = \pm m$ sein soll:

$$\epsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 2y \frac{\epsilon' \epsilon - \vartheta^2}{\epsilon'},$$

$$\begin{aligned} \text{d. h.} \quad & \sum_{-\infty}^{+\infty} h \left[e^{\frac{1}{n}(\pm \lambda'_1 m + \lambda_1 y)} P_h \frac{x_1}{n} \left((\vartheta \lambda_1 + \epsilon \lambda'_1) \sin \frac{x_1 y}{n} + \vartheta \cos \frac{x_1 y}{n} \right) \right. \\ & \left. + e^{\frac{1}{n}(\pm \lambda'_2 m + \lambda_2 y)} Q_h \frac{x_2}{n} \left(-\vartheta \sin \frac{x_2 y}{n} + (\vartheta \lambda_2 + \epsilon \lambda'_2) \cos \frac{x_2 y}{n} \right) \right] \\ & = 2y \frac{\epsilon' \epsilon - \vartheta^2}{\epsilon'} \end{aligned}$$

Dies gibt zwei Gleichungen (wegen des doppelten Vorzeichens) zur Bestimmung der beiden Reihen Coëfficienten P_h und Q_h ; überdies müssen sich, weil die Reihen von $-\infty$ bis $+\infty$ zu nehmen sind, noch Mittel ergeben, um die Be-

dingung der Befestigung zu erfüllen, nach welcher ein bestimmter Punkt, etwa der Mittelpunkt fest bleibt; denn das Problem ist, wie sich durch die Untersuchung des elliptischen Cylinders ergeben hat, durch die eingeführten Werthe $u v w$ lösbar.

Aber die Theorie derartiger Reihen, wie sie hier vorliegen, welche nach trigonometrischen Functionen und Exponentialgrössen fortschreiten, ist noch nicht entwickelt genug, um die Constanten P_h und Q_h der Bedingung entsprechend zu bestimmen. Wir müssen uns also begnügen — und es reicht dies, wie sich zeigen wird, für unseren Zweck völlig aus —, die Form zu bestimmen, welche diese Constanten unter gewissen Voraussetzungen annehmen.

Es sei m/n so gross angenommen, dass $e^{-\lambda' m/n}$ neben $e^{+\lambda' m/n}$ vernachlässigt werden kann. Dann bleibt für das obere Zeichen nur der Theil der Reihe für $0 < h < \infty$, für das untere Zeichen der für $0 > h > -\infty$, und zwar erscheint jede Grösse P_h und Q_h mit einem Factor $e^{\lambda' m/n}$ mit positivem Exponenten behaftet. Dividire ich noch beide Seiten der Gleichung durch n und setze $y/n = \eta$, so kann ich in neue Constanten zusammenfassen:

$$\frac{x_1}{n^2} e^{\lambda_1' \frac{m}{n}} P_h = P_h', \quad \frac{x_2}{n^2} e^{\lambda_2' \frac{m}{n}} Q_h = Q_h'$$

und habe die Form der Gleichung:

$$\sum_0^\infty \left[P_h' e^{\lambda_1' \eta} ((\vartheta \lambda_1 + \varepsilon \lambda_1') \sin x_1 \eta + \vartheta \cos x_1 \eta) + Q_h' e^{\lambda_2' \eta} (-\vartheta \sin x_2 \eta + (\vartheta \lambda_2 + \varepsilon \lambda_2') \cos x_2 \eta) \right] = 2 \eta \frac{\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2}{\varepsilon}.$$

Jetzt ist aber m und n völlig aus der Gleichung verschwunden, und die Rechnung (wenn sie durchführbar wäre) müsste P_h' und Q_h' einzig durch Elasticitätsconstanten, und zwar proportional mit $(\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2)/\varepsilon'$ ergeben; setze ich:

$$P_h' = E_1 \cdot \frac{\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2}{\varepsilon}, \quad Q_h' = E_2 \cdot \frac{\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2}{\varepsilon},$$

so folgt für die gesuchten Grössen:

$$P_h = \frac{n^2 (\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2)}{x_1 \varepsilon'} \cdot E_1 e^{-\lambda_1' \frac{m}{n}}, \quad Q_h = \frac{n^2 (\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2)}{x_2 \varepsilon'} \cdot E_2 e^{-\lambda_2' \frac{m}{n}}.$$

Die gleichen Betrachtungen gelten für die h zwischen 0 und $-\infty$, nur kommen da in den Exponenten, weil λ' negativ ist, die positiven Zeichen.

Diese Resultate sind nun endlich in die Gleichungen (C₁) einzusetzen, um den Drillungswinkel durch das Torsionsmoment auszudrücken. Die hier in Betracht kommende lautet:

$$N = 2fy X_z dq,$$

$$\text{d. h.:} \quad = 2\tau_1 \int y \left(2y \frac{\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2}{\varepsilon'} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \vartheta \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) dq,$$

und wird wegen der gefundenen Werthe:

$$\begin{aligned} N = \tau_1 \left\{ 4 Q k_x^2 \frac{\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2}{\varepsilon'} \right. \\ - \sum_{-\infty}^{+\infty} \int_{-n}^{+n} \int_{-m}^{+m} \left[2 P_h \frac{y x_1}{n} e^{\frac{1}{n} (\lambda_1' x + \lambda_1 y)} \left((\vartheta \lambda_1 + \varepsilon \lambda_1') \sin \frac{x_1 y}{n} + \vartheta \cos \frac{x_1 y}{n} \right) \right. \\ \left. + 2 Q_h \frac{y x_2}{n} e^{\frac{1}{n} (\lambda_2' x + \lambda_2 y)} \left(-\vartheta \sin \frac{x_2 y}{n} + (\vartheta \lambda_2 + \varepsilon \lambda_2') \cos \frac{x_2 y}{n} \right) \right] dx dy \Big\}. \end{aligned}$$

Die Ausführung der Rechnung gibt die Form:

$$\begin{aligned} N = \tau_1 \left\{ 4 Q k_x^2 \frac{\varepsilon' \varepsilon - \vartheta^2}{\varepsilon'} \right. \\ \left. - \sum_{-\infty}^{+\infty} \left[n^2 P_h E_1' \left(e^{\lambda_1' \frac{m}{n}} - e^{-\lambda_1' \frac{m}{n}} \right) + n^2 Q_h E_2' \left(e^{\lambda_2' \frac{m}{n}} - e^{-\lambda_2' \frac{m}{n}} \right) \right] \right\}, \end{aligned}$$

worin E_1' und E_2' abermals Functionen der Elasticitätsconstanten sind, die m und n nicht mehr enthalten. Wollen wir die gefundenen P_h und Q_h in dieser noch strengen Formel einführen, so haben wir, um dieselbe Annäherung beizubehalten, die Glieder mit negativen Exponenten zu vernachlässigen. Dadurch wird aber die ganze Summe Σ von m und n bis auf einen Factor n^4 völlig frei, und wir erhalten, wenn wir mit $f(m/n)$ wiederum eine Function bezeichnen, die bei hinlänglich grossem m/n als constant angesehen werden kann, und für τ_1 den Werth τ/l einführen, ein Resultat, das der Form nach mit dem im vorigen Problem erhaltenen identisch ist, nämlich:

$$\frac{\tau}{l} = \frac{N}{\frac{\epsilon' \epsilon - \vartheta^2}{\epsilon} \left(4 Q k_x^2 - n^4 f \left(\frac{m}{n} \right) \right)}.$$

Die der Beobachtung zugängliche Torsionsconstante ist hier also $T = \epsilon' / (\epsilon' \epsilon - \vartheta^2)$.

III. Die Axe und die grössere Querdimension des Prismas liegt in einer krystallographischen Symmetrieebene. Ich gehe hier von dem allgemeinsten System Componenten aus, also von den Gleichungen (0), und berücksichtige nur weiterhin die Vereinfachungen, die die obige Annahme zur Folge hat. Desgleichen benutze ich das allgemeinste System Verrückungen uvw , weil hier durch die Drillung eine Biegung senkrecht zur Symmetrieebene entsteht, und setze demgemäss:

$$u = \xi - z \left(hy - g_1 \frac{l-z}{2} \right), \quad v = \eta + z \left(hx + g_2 \frac{l-z}{2} \right), \\ w = \zeta + z(g_1 x + g_2 y + g_3),$$

worin: $\xi = \psi + a_1 \frac{x^2}{2} + b_1 xy + c_1 \frac{y^2}{2} + d_1 x + e_1 y,$

$$\eta = \chi + a_2 \frac{x^2}{2} + b_2 xy + c_2 \frac{y^2}{2} + d_2 x + e_2 y,$$

$$\zeta = \varphi + a_3 \frac{x^2}{2} + b_3 xy + c_3 \frac{y^2}{2} + d_3 x + e_3 y.$$

Die neben $\psi\chi\varphi$ in $\xi\eta\zeta$ eingeführten Glieder benutze ich wie oben, um die Druckcomponenten in $\psi\chi\varphi$ homogen zu machen. Sie bestimmen sich dann allgemein den Gleichungen auf p. 299 und 300 entsprechend.

Ist aber die XZ -Ebene, wie angenommen, eine Symmetrieebene im Krystall, so ist $\Sigma_{35} = 0$ (s. p. 289) also $g_1 = 0$, und demzufolge kann man in System (4) ohne Beschränkung auch $H_1 = 0$ nehmen, also nicht nur wie allgemein:

$$d_1 = e_2 = g_3 = e_1 + d_2 = e_3 + g_2 \frac{l}{2} = d_3 + g_1 \frac{l}{2} = 0$$

setzen, sondern auch:

$$a_1 = b_2 = g_1 = b_1 + a_2 = h + b_3 = a_3 = 0.$$

Da sonach $b_3 = -h$ ist, bestimmt sich aus System 5 hier:

$$-\frac{2h}{H_2} = \frac{\Sigma_{06}}{11}.$$

Die Hauptgleichungen sind hierdurch homogen in $\psi\chi q$ gemacht, desgleichen alle Componenten ausser Z_x . Setzen wir die übrigen resp. (X_x) u. s. f., indem wir durch die Klammern wieder die homogene Form andeuten, so ist:

$$-Z_x = H_2 y - (Z_x).$$

Diese homogenen Werthe haben dann die Gleichungen zu erfüllen, dass überall:

$$0 = \frac{\partial(X_x)}{\partial x} + \frac{\partial(X_y)}{\partial y}, \quad 0 = \frac{\partial(Y_x)}{\partial x} + \frac{\partial(Y_y)}{\partial y},$$

$$0 = \frac{\partial(Z_x)}{\partial x} + \frac{\partial(Z_y)}{\partial y} \quad \text{und:}$$

$$\begin{aligned} \text{für } x = \pm m \quad (X_x) &= 0, (Y_x) = 0, (Z_x) = H_2 y, \\ \text{für } y = \pm n \quad (X_y) &= 0, (Y_y) = 0, (Z_y) = 0 \text{ ist.} \end{aligned}$$

Die Hauptgleichungen werden allgemein (ehe man die Vereinfachung, welche die obige Annahme bringt, einführt):

$$\begin{aligned} A \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + 2\alpha'' \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \epsilon'' \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \alpha'' \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + (\vartheta + \epsilon'') \frac{\partial^2 \chi}{\partial x \partial y} + \beta'' \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} \\ + \alpha \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} + (\eta + \alpha') \frac{\partial^2 q}{\partial x \partial y} + \delta \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} = 0, \\ \alpha' \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (\epsilon'' + \vartheta) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \beta'' \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \epsilon'' \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + 2\beta'' \frac{\partial^2 \chi}{\partial x \partial y} + A' \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} \\ + \eta \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} + (\beta + \delta) \frac{\partial^2 q}{\partial x \partial y} + \beta' \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} = 0, \\ \alpha \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (\alpha' + \eta) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \eta \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + (\beta + \delta) \frac{\partial^2 \chi}{\partial x \partial y} + \beta' \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} \\ + \epsilon \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} + 2\vartheta \frac{\partial^2 q}{\partial x \partial y} + \epsilon' \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} = 0. \end{aligned}$$

Diesen Gleichungen genügt man durch die particulären Lösungen:

$$\psi = A e^{\mu x + \nu y}, \quad \chi = B e^{\mu x + \nu y}, \quad q = C e^{\mu x + \nu y};$$

aus den Hauptgleichungen folgt dann durch Elimination von $A:B:C$ eine 6. Grades für μ/ν ; schon um dieses Umstandes willen ist eine vollständige Lösung des Problems unmöglich.¹⁾ Ich setze möglichst allgemein: $\mu = p' \pm iq'$, $\nu = p \pm iq$, also:

1) Dass sie sich in dem zunächst vorliegenden Problem auf eine bi Kubische reducirt, ändert dies nicht.

$$\psi = e^{px+py} (K \sin(q'x + qy) + L \cos(q'x + qy)) \text{ u. s. f.}$$

Dann zerfallen die Hauptgleichungen in sechs einzelne von der Form:

$$\begin{aligned} K\sigma - L\rho + M\sigma_1 - N\rho_1 + P\sigma_2 - Q\rho_2 &= 0 \\ K\rho + L\sigma + M\rho_1 + N\sigma_1 + P\rho_2 + Q\sigma_2 &= 0 \\ K\sigma_1' - L\rho_1' + M\sigma' - N\rho' + P\sigma_3 - Q\rho_3 &= 0 \\ K\rho_1' + L\sigma_1' + M\rho' + N\sigma' + P\rho_3 + Q\rho_3 &= 0 \\ K\sigma_2' - L\rho_2' + M\sigma_3' - N\rho_3' + P\sigma'' - Q\rho'' &= 0 \\ K\rho_2' + L\sigma_2' + M\rho_3' + N\sigma_3' + P\rho'' + Q\sigma'' &= 0 \end{aligned}$$

worin:

$$\begin{aligned} \sigma &= A(p'^2 - q'^2) + 2\alpha''(pp' + qq') + \epsilon''(p^2 - q^2) \\ \rho &= 2(Ap'q' + \alpha''(p'q + q'p) + \epsilon''pq) \end{aligned}$$

ist und die übrigen von derselben Form, nur mit anderen Elasticitätsconstanten; überdies ist $\sigma_1' = \sigma'$, $\rho_1' = \rho_1$, $\sigma_2' = \sigma_2$, $\rho_2' = \rho_2$, $\sigma_3' = \sigma_3$, $\rho_3' = \rho_3$.

Diese neuen Hauptgleichungen geben aber nicht, wie es den Anschein hat, fünf Relationen zwischen $KL\dots$ und eine (die gleich Null gesetzte Determinante) für die pq , sondern nur vier für $KL\dots$ und dafür zwei für die pq .

Man ersieht dies schon daraus, dass, wenn man die 1., 3., 5. mit m , die 2., 4., 6. mit n multiplicirt und paarweise addirt, desgleichen die 1., 3., 5. mit $+n$, die 2., 4., 6. mit $-m$ multiplicirt und ebenso verfährt für $(Km + Ln)$ und $(Kn - Lm)$ etc. genau dieselben Gleichungen resultiren, die oben für $KL\dots$ aufgestellt sind.¹⁾ In der That sind nur drei Systeme pq und $KL\dots$ vorhanden.

Bezeichne ich mit Σ die Summe über die hierdurch

1) Hiermit hängt der meines Wissens noch nicht bekannte Satz zusammen, dass eine Determinante von der Form:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & \dots \\ a_{12} - a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & \dots \\ a_{22} - a_{21} & a_{24} & a_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

sich jederzeit in die Summe von zwei Quadraten zerlegen lässt.

gegebenen drei Gattungen particularer Lösungen, so ist die allgemeinste Form des Integrales:

$$\psi = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{p'x + py} (K \sin(q'x + qy) + L \cos(q'x + qy))$$

$$\chi = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{p'x + py} (M \sin(q'x + qy) + N \cos(q'x + qy))$$

$$\varphi = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{p'x + py} (P \sin(q'x + qy) + Q \cos(q'x + qy))$$

Hierin sind in jeder Gruppe von \sum noch zwei der Grössen $p'q$ und zwei der $KL\dots$ willkürlich.

Mit diesen Ausdrücken muss genügt werden den Bedingungen, dass für $y = \pm n$

$$(X_y) = 0, \quad (Y_y) = 0, \quad (Z_y) = 0$$

sein soll. Die Berechnung von (X_y) gibt die erste Gleichung in der Form:

$$0 = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{p'x \pm pn} [H \sin(q'x \pm qn) + J \cos(q'x \pm qn)],$$

worin:

$$H = K(\alpha''p' + \varepsilon p) + M(\varepsilon''p' + \beta''p) + P(\eta p' + \delta p) \\ - L(\alpha''q' + \varepsilon q) - N(\varepsilon''q' + \beta''q) - Q(\eta q' + \delta q)$$

$$J = K(\alpha''q' + \varepsilon q) + M(\varepsilon''q' + \beta''q) + P(\eta q' + \delta q) \\ + L(\alpha''p' + \varepsilon p) + N(\varepsilon''p' + \beta''p) + Q(\eta p' + \delta p).$$

Ähnliche Formeln liefern die weiteren zwei Bedingungen.

Die Bestimmungen der Constanten ihnen entsprechend auszuführen, ohne sich der Mittel zu berauben, auch dem 2. Tripel Randbedingungen zu genügen, dürfte complicirte Umformungen und wahrscheinlich die Lösung der Gleichungen 3., resp. 6. Grades für $pq\dots$ erfordern, also im allgemeinen unmöglich sein. Indess genügt für meinen Zweck die Kenntniss der Form der endlichen Lösung, und dazu kann man kommen, ohne die Rechnung wirklich durchzuführen, wenn man berücksichtigt, dass nach den früheren Untersuchungen über den elliptischen Cylinder das Problem unzweifelhaft eine Lösung durch die eingeführten uvw zulässt.

Man wird, wie gewöhnlich gegenüber solchen Bedin-

gungen, die das Verschwinden von Reihen fordern, versuchen, die einzelnen Glieder der Reihe zu Null werden zu lassen (wie im vorigen Problem ausführbar war). Dies ist hier unmöglich, da die Glieder gleicher Ordnung in den drei Gleichungen, um zu verschwinden, die Erfüllung von zwölf Gleichungen verlangen, — denn jedes Glied zerfällt wegen des willkürlichen x und des doppelten Vorzeichens in vier. Die Hälfte hiervon wird beseitigt, wenn man (wie oben) alle q' gleich Null annimmt. Aber auch die noch übrigen sechs Gleichungen sind, da nur drei Grössen, nämlich q und die zwei noch unabhängigen der $KL\dots$ verfügbar sind, nicht so erfüllbar. Indessen gehören hier, da wir zwei Gleichungen 3., resp. 6. Grades zwischen pqp' haben, zu jedem p' mehr als nur ein q und p ; es sind demnach mit demselben Coëfficienten $e^{p'x}$ mehrere Glieder behaftet, und wenn man sie zusammennimmt, erhält man eine grössere Anzahl verfügbarer Constanten. Die Durchführung der Rechnung muss ein doppeltes Resultat geben, — einmal nämlich ein System von Werthen qn (oder pn , das mit jenem durch die genannten Gleichungen 3. resp. 6. Grades zusammenhängt) und eine Anzahl Relationen zwischen den Constanten $KL\dots$ der zu einem zusammengefassten Glieder.

Ersteres wird erhalten durch Elimination der $KL\dots$, es gibt sich also qn (resp. pn) nur durch die Functionen der Elasticitätsconstanten ausgedrückt, — und setzt man diese Werthe für pn oder qn ein, so müssen die Relationen zwischen den $KL\dots$ ebenfalls nur noch Elasticitätsconstanten, aber nicht die Dimensionen m oder n enthalten. Beachten wir ferner, dass die Gleichungen zwischen pqp' in diesen Grössen homogen sind, so folgt, dass ich setzen kann $pn=\lambda$, $p'n=\lambda'$, $qn=\alpha$, wo λ , λ' und α nur noch von den Elasticitätsconstanten, aber nicht von den Dimensionen des Prismas abhängen.

Demgemäss haben die vollständigen Lösungen $\psi\chi\eta$ die Form:

$$\psi = \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{1}{n}(\lambda'x + \lambda y)} \left(K \sin \frac{\pi y}{n} + L \cos \frac{\pi y}{n} \right) \text{ u. s. f.}$$

Mit diesen Formeln ist noch das letzte System Bedingungen zu erfüllen, dass für $x = \pm m$:

$$(\mathbf{X}_x) = 0, \quad (\mathbf{Y}_x) = 0, \quad (\mathbf{Z}_x) = H_2 y \quad \text{ist.}$$

Diese Componenten erhalten sämmtlich die Form:

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} S e^{\frac{1}{n}(\pm k'm + k'y)} \frac{1}{n} \left(F \sin \frac{x y}{n} + G \cos \frac{x y}{n} \right),$$

wo die F und G lineare Functionen der früheren $KL\dots$ sind und ausser ihnen nur Elasticitätsconstanten enthalten. Die zwei ersten Gleichungen ergeben Relationen zwischen diesen $KL\dots$, die letztere bestimmt die noch verfügbaren, und zwar müssen sie sich proportional mit $H_2 \cdot n^2$ finden, da die rechte Seite der Gleichung $-H_2 y$ ist und durch Division beider Seiten mit n , und Vertauschung von y/n mit η , n sonst vollständig aus der Gleichung verschwindet, mit Ausnahme der Exponentialgrösse, die m/n enthält. Setze ich also in dem Ausdruck für (\mathbf{Z}_x) :

$$F = H_2 n^2 F', \quad G = H_2 n^2 G',$$

so kann $F' G'$ die Dimensionen m und n nur in der Verbindung $\pm (m/n)k'$ als Exponent von Exponentialgrössen enthalten.

Und hieraus folgt genau wie im vorigen Problem, wenn man das Drehungsmoment bildet:

$$\begin{aligned} N &= 2 \int y Z_x dq = -2 \int y (H_2 y - (\mathbf{Z}_x)) dq \\ &= -2 H_2 \left[Q k_x^2 - \frac{n^4}{4} f \right] \end{aligned}$$

worin f eine Function von m/n ist, die für eine hinreichende Grösse von m/n als constant betrachtet werden kann.

Fügt man hier noch den Werth von H_2 ein und benutzt, dass h die Grösse der Torsion, d. h. τ/l ist, so folgt:

$$\frac{\tau}{l} = \frac{\Sigma_{66} N}{\Pi (4 Q k_x^2 - n^4 f)}.$$

Die beobachtete Torsionsconstante ist hier $T = \Sigma_{66}/\Pi$.

Darin sind für unseren Fall diejenigen Werthe Σ_{66} und Π zu nehmen, die man aus den allgemeinen erhält, wenn man in ihnen einführt, dass die XZ -Ebene eine Symmetrieebene ist, also $\alpha' \beta' \gamma', \alpha'' \beta'' \gamma'', \eta$ und ϑ verschwinden.

IV. Die Lage des Prismas im Krystall ist ganz beliebig. Dies allgemeinste Problem ist in gewisser Weise

auf das vorige (das ich zu diesem Zwecke anfänglich etwas allgemeiner gefasst hatte) zurückführbar.

Zunächst sind die beiden Grössen H hier beizubehalten, die Werthe $a b c \dots$ in den Gleichungen für $u v w$ völlig nach p. 300 zu bestimmen und ist demgemäss:

$$g_1 = \frac{H_1 \Sigma_{35}}{11}, \quad g_2 = \frac{H_2 \Sigma_{36}}{11},$$

$$h = \tau_1 = \frac{\Sigma_{55} H_1 - \Sigma_{66} H_2}{2 \cdot 11},$$

ferner $X_x = (X_x)$ etc., nur:

$$-Z_y = H_1 x - (Z_y); \quad -Z_x = H_2 y - (Z_x);$$

also sind neben den früheren Hauptgleichungen:

$$0 = \frac{\partial(X_x)}{\partial x} + \frac{\partial(X_y)}{\partial y} \text{ u. s. f.}$$

jetzt die Randbedingungen zu erfüllen:

$$\text{für } x = \pm m \quad (X_x) = 0, \quad (Y_x) = 0, \quad (Z_x) = H_2 y,$$

$$\text{für } y = \pm n \quad (X_y) = 0, \quad (Y_y) = 0, \quad (Z_y) = H_1 x.$$

Das in diesen Formeln ausgesprochene Problem lässt sich aber (obgleich durch neue Substitutionen der früheren Art H_1 oder H_2 sich nicht hinwegschaffen lassen) durch Theilung auf das vorige reduciren.

Setzt man nämlich $u = u' + u''$, $v = v' + v''$, $w = w' + w''$ und bestimmt diese Theile so, dass für den einen H_1 , für den anderen $H_2 = 0$ genommen werden kann, so ist das vorige Problem wieder erhalten. Dazu nehme ich:

$$u' = \xi' - z \left(h' y - g_1 \frac{e - z}{2} \right), \quad u'' = \xi'' - z h'' y,$$

$$v' = \eta' + z h' x, \quad v'' = \eta'' + z \left(h'' x + g_2 \frac{l - z}{2} \right),$$

$$w' = \zeta' + g_1 x, \quad w'' = \zeta'' + g_2 y,$$

und hierin $\xi' \xi'' \dots$ bestimmt wie oben ξ, η, ζ ; z. B. indem ich sogleich benutze, dass

$$d_1 = e_2 = e_1 + d_2 = e_3 + g_2 \frac{l}{2} = d_3 + g_1 \frac{l}{2} = 0 \text{ ist:}$$

$$\xi' = \psi' + a_1' \frac{x^2}{2} + b_1' x y + c_1' \frac{y^2}{2} + e_1' y,$$

$$\xi'' = \psi'' + a_1'' \frac{x^2}{2} + b_1'' x y + c_1'' \frac{y^2}{2} + e_1'' y \text{ u. s. f.}$$

Dann wird für die Buchstaben mit dem Index ' aus Gleichung (5) folgen:

$$b_1' = c_2' = c_1' + b_2' = c_3' = -h' + b_3' = 0$$

und aus (4) der Werth von a_1' , b_2' , g_1 , $b_1' + a_2'$, $h' + b_3'$ und a_3' durch H_1 ; namentlich:

$$+ \frac{2h'}{H_1} = \frac{\Sigma_{33}}{\Pi};$$

hingegen werden für die Buchstaben mit '' die Gleichungen (4) geben:

$$a_1'' = b_2'' = b_1'' + a_2'' = h'' + b_3'' = a_3'' = 0,$$

und die Gleichungen (5) die Werthe von b_1'' , c_2'' , g_2 , $c_1'' + b_2''$, c_3'' , $-h'' + b_3''$, speciell:

$$- \frac{2h''}{H_2} = \frac{\Sigma_{33}}{\Pi}.$$

Entsprechend werden nun die Componenten (X_x) etc. je in zwei Theile zerfallen, die beide für sich den Gleichungen

$$0 = \frac{\partial(X_x)}{\partial x} + \frac{\partial(X_y)}{\partial y} \text{ etc.,}$$

genügen müssen, die aber verschiedene Randbedingungen zu erfüllen haben, nämlich:

$$\begin{aligned} \text{für } x = \pm m \quad (X_x') &= 0, & (Y_x') &= 0, & (Z_x') &= 0, \\ & (X_x'') &= 0, & (Y_x'') &= 0, & (Z_x'') &= H_2 y, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{für } y = \pm n \quad (X_y') &= 0, & (Y_y') &= 0, & (Z_y') &= H_1 x, \\ & (X_y'') &= 0, & (Y_y'') &= 0, & (Z_y'') &= 0. \end{aligned}$$

Demgemäss zerfällt auch das Drehungsmoment der Molecularkräfte um die Z -Axe in zwei Theile, die ich schreibe (s. p. 282):

$$N' = -2 \int x Z_y' dq = +2 \int x (H_1 x - (Z_y')) dq,$$

$$N'' = +2 \int y Z_x'' dq = -2 \int y (H_2 y - (Z_x'')) dq.$$

Nun ist das zweite Integral für dasselbe Problem oben p. 317 bestimmt und die vollständige Symmetrie verlangt, dass sich für das erste ein ganz analoger Werth ergibt.

Also erhält man:

$$N' = + 2 H_1 \left(Q k_y^2 - \frac{m^4}{4} f_2 \left(\frac{n}{m} \right) \right),$$

$$N'' = - 2 H_2 \left(Q k_x^2 - \frac{n^4}{4} f_1 \left(\frac{m}{n} \right) \right).$$

Hierfür schreibe ich kurz:

$$N' = + H_1 \Phi_1 \quad N'' = - H_2 \Phi_2,$$

also: $N = N' + N'' = H_1 \Phi_1 - H_2 \Phi_2.$

Dabei ist, wenn ich $h' = \tau_1'$, $h'' = \tau_1''$ setze:

$$H_1 = \frac{2 \tau_1' \Pi}{\Sigma_{55}}, \quad H_2 = - \frac{2 \tau_1'' \Pi}{\Sigma_{66}}, \quad \tau_1 = \tau_1' + \tau_1'',$$

und ich kann für N die folgenden zwei Formen schreiben:

$$\begin{aligned} N &= 2 \Pi \frac{H_1 \Phi_1 - H_2 \Phi_2}{H_1 \Sigma_{55} - H_2 \Sigma_{66}} (\tau_1' + \tau_1''), \\ &= 2 \Pi \left(\frac{\tau_1' \Phi_1}{\Sigma_{55}} + \frac{\tau_1'' \Phi_2}{\Sigma_{66}} \right). \end{aligned}$$

Diese zwei Ausdrücke können nur identisch werden, wenn:

$$\frac{\Phi_1}{\Sigma_{55}} = \frac{\Phi_2}{\Sigma_{66}}$$

ist; dadurch erhalten wir:

$$N = \tau_1 \frac{2 \Pi \Phi_1}{\Sigma_{55}} = \tau_1 \frac{2 \Pi \Phi_2}{\Sigma_{66}}$$

und wählen von diesen beiden den letzteren Werth, da er (wegen der Annahme $m > n$) uns zu der früheren Form des Resultates führt:

$$\frac{\tau}{l} = \frac{\Sigma_{66} N}{\Pi (4 Q k_x^2 - n^4 f)},$$

worin wiederum f eine Function von m/n ist, die für grosse Werthe m/n (die vermuthlich nicht 5 zu übersteigen brauchen) merklich constant ist; die Beobachtung hat zu entscheiden, in wie weit dieser Umstand stattfindet. f gilt, wie oben erörtert, hierbei als unbekannte Constante für eine bestimmte Orientirung des Prismas im Krystall, Σ_{66}/P aber ist die durch die Beobachtung bestimmbare Torsionsconstante, die ich kurz T nenne.

Die Lösung des allgemeinsten Torsionsproblems für das rechtwinklige Prisma aus krystallinischer Substanz ist hier nach die Formel:

$$\tau = \frac{T N l}{4 Q k_x^2 - n^4 f} \quad \text{worin } T = \frac{\Sigma_{66}}{\Pi} \quad | \quad T.$$

(Ueber die Bedeutung von Π und Σ_{66} vergl. p. 293).

Dieser allgemeine Werth des Torsionscoefficienten T enthält als specielle Fälle die in den Problemen I—III gefundenen. Für III ist dies unmittelbar klar. Um zu dem zweiten Problem zu gelangen, hat man in der Determinante $\Pi \alpha \beta \gamma \alpha' \beta' \gamma' \eta$ und $\delta = 0$ zu nehmen. Dadurch reducirt sich Π auf:

$$\Pi = \begin{vmatrix} A & \Delta & \Gamma & \alpha'' \\ \Delta & A' & B & \beta'' \\ \Gamma & B & A'' & \gamma'' \\ \alpha'' & \beta'' & \gamma'' & \epsilon'' \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \epsilon' & \vartheta \\ \vartheta & \epsilon \end{vmatrix}$$

und wird zugleich:

$$\Sigma_{66} = \begin{vmatrix} A & \Delta & \Gamma & \alpha'' \\ \Delta & A' & B & \beta'' \\ \Gamma & B & A'' & \gamma'' \\ \alpha'' & \beta'' & \gamma'' & \epsilon'' \end{vmatrix} \cdot \epsilon', \quad \text{also } T = \frac{\epsilon'}{\epsilon \epsilon' - \vartheta^2}$$

und hieraus folgt für Problem I, wo noch ϑ und $\alpha'' \beta'' \gamma'' = 0$ zu nehmen ist, $T = 1/\epsilon$, beide Resultate mit dem auf p. 305 und 312 gefundenen identisch.¹⁾

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

VII. Ueber die Molecularanziehung von Flüssigkeiten aufeinander; von Paul Volkmann.

Bezeichnen wir mit AOB die Oberfläche einer Flüssigkeit, legen in O eine Berührungsebene COD an die Oberfläche, nennen ω das unendlich kleine Flächenelement, welches der Oberfläche und Berührungsebene gemeinsam ist, und betrachten die Wirkung der Flüssigkeit auf einen in ω

1) Anmerkung. Im Vorstehenden habe ich durch die beiden Gleichungen E (p. 293) und T (p. 304) als Biegungs- und Torsionscoefficienten zwei Constanten eingeführt, welche die Reciproken von denjenigen sind, die man gewöhnlich so bezeichnet. Ich bin dazu hauptsächlich durch die Werthe bewogen worden, welche diese Grössen, in den Elasticitätsconstanten des Krystalles ausgedrückt, annehmen; es scheint mir aber auch an sich passend, mit jenen Namen diejenigen Constanten zu bezeichnen, mit denen die Grössen der Biegung oder Torsion direct proportional sind.

senkrecht zur Berührungsebene errichteten Flüssigkeitscylinder, der länger ist als die Molecularwirkungssphäre reicht. Wir können diese Wirkung $N\omega$ in zwei Theile zerlegen; der eine bezieht sich auf die von der Berührungsebene begrenzte Flüssigkeitsmasse $K\omega$, der andere auf die zwischen Berührungsebene und Oberfläche enthaltene $\mu\omega$. Es ist also:

$$N = K \pm \mu.$$

Hierin bezieht sich das obere Zeichen auf eine concave, das untere auf eine convexe Oberfläche.

Poisson¹⁾ leitet nun unter Beibehaltung der Laplace'schen Vorstellungen für K und μ die Ausdrücke her:

$$K = \frac{3}{4} \pi \rho^2 \int_0^\infty r^3 \varphi(r) dr,$$

$$\mu = -\frac{1}{2} H \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right),$$

worin:

$$H = \frac{1}{4} \pi \rho^2 \int_0^\infty r^4 \varphi(r) dr;$$

hierin bedeutet ρ die Dichte der Flüssigkeit, $\varphi(r)$ das unbekannte moleculare Attractionsgesetz, $(1/\lambda_1 + 1/\lambda_2)$ die Summe der reciproken Hauptkrümmungsradien.

Diese Ausdrücke für K und H setzen eine gleichmässige Dichte der Flüssigkeit auch an der Oberfläche voraus. Poisson glaubte bekanntlich zur Erklärung der Capillaritätserscheinungen der Annahme zu bedürfen, dass die Dichtigkeit gegen die freie Oberfläche hin sehr schnell abnehme, gegen die Wände des Gefässes rasch wachse. Die eben angeführten Ausdrücke, welche Poisson auf Grund der Vorstellungen von Laplace ableitete, sollten ihm nur zu einer Reihe vermeintlicher Einwände gegen Laplace dienen. Allein Stahl²⁾ hat die Einwände gegen Laplace widerlegt. Wenn Stahl nichtsdestoweniger die Annahme einer gleichmässigen Dichtigkeit durch die gesammte flüssige Masse glaubt verlassen zu müssen und sich dabei auf Brunner beruft, nach dem die Formel von Laplace³⁾ für das Gewicht des gehobenen Flüssig-

1) Poisson, *Nouv. théor. de l'action capillaire*. Par. 1831. p. 10.

2) Stahl, *Pogg. Ann.* **139**. p. 239. 1870.

3) Laplace, *Mécanique céleste*. **2**. Suppl. au 10. livre. p. 17. 1805.

keitsvolumens in directem Widerspruch mit dem Verhalten von Alkohol gegenüber Wasser stehen soll, so wird weiter unten die Nichtigkeit dieses Grundes dargethan werden. Ich behalte daher die obigen Ausdrücke im Folgenden bei.

In den Differentialgleichungen für die Capillaritätserscheinungen hebt sich K in allen Fällen heraus. Die Gestalt der Oberfläche ist also allein von H abhängig; man bezeichnet $a^2 = H/\rho$ qmm und $\alpha = H/2 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ als Capillaritätsconstanten. Quincke nennt a^2 specifische, α wirkliche Cohäsion der Flüssigkeit.

Ueber den Begriff der Cohäsion herrscht eine gewisse Willkür. Als Maass der Cohäsion einer Flüssigkeit wird oft das Zusatzgewicht genommen, bei dem eine grosse horizontale, benetzte Platte von der Flüssigkeit losgerissen wird, dividirt durch die Fläche derselben. Nach der Theorie ist dieses Gewicht pro Flächeneinheit: $\sqrt{2a^2\rho} = 2\sqrt{\alpha\rho}$ mg.

Ein anderes Maass für Cohäsion ist das per Längeneinheit der Contactlinie getragene Flüssigkeitsgewicht; es ist dieses $\alpha = H/2 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$. Wir erhalten es durch Beobachtung von capillaren Erhebungen einer benetzenden Flüssigkeit an einer verticalen Wand oder von Tropfen, welche von einer benetzten Kreisfläche abfallen.

Ein drittes Maass der Cohäsion wäre endlich die Grösse K , die Kraft, mit der ein ebenes Oberflächenelement von der Grösse 1 in Folge der Molecularkräfte nach innen gezogen wird. Diese Grösse ist zuerst von van der Waals¹⁾ auf ganz anderem Wege und zunächst erst für Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff aus Versuchen von Cagniard de la Tour numerisch berechnet worden.

Theoretisch verdient wohl das zweite und dritte Maass den Vorzug. Das Gemeinsame und Wesentliche dieser drei Maasse besteht darin, dass in ihnen allen $\varphi(r)$ das unbekannte moleculare Attractionsgesetz enthalten ist. So lange wir aber dieses nicht kennen, ist es für ein Maass der Cohäsion gleichgültig, ob $\varphi(r)$ nun in der Verbindung $\int_0^\infty r^3 \varphi(r) dr$

1) Van der Waals, die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, übersetzt v. F. Roth. 1881.

wie in K , oder in der Verbindung $\int_0^x r^4 \varphi(r) dr$ wie in H vorkommt. Die Vergleichung der Werthe von H und K bei van der Waals zeigt auch ein gleichmässiges Anwachsen, resp. Abnehmen beider. Aus praktischen Gründen entscheide ich mich für das zweite Maass und nehme daher die ebenso einfache, wie zweckmässige Bezeichnung von Quincke für α und α^2 an. Es soll also α als wirkliche Cohäsion, als Maass für die Anziehung der Flüssigkeitstheilchen auf einander gelten.

Ich gehe jetzt dazu über, ein solches Maass auch für die Adhäsion, für die Anziehung zweier verschiedener Flüssigkeitstheilchen aufzustellen. Schüttelt man zwei verschiedene Flüssigkeiten durcheinander, so mischen sie sich entweder oder trennen sich wieder. Ich beginne mit nicht mischbaren Flüssigkeiten.

Stossen zwei Flüssigkeiten I und II an einander und betrachten wir einen Flüssigkeitscylinder, der senkrecht durch ein Element der Trennungsfläche hindurchgeht; wir erhalten für die Wirkung der Flüssigkeit auf den Cylinder (Canal) eine vierfache Summe. Die vier Summanden bedeuten die Wirkung:

von I auf den in I liegenden Canal (Index 1),
 „ II „ „ „ II „ „ („ 2),
 „ I „ „ „ II „ „ („ 1 2),
 „ II „ „ „ I „ „ („ 2 1),

Bei einer concav nach oben gekehrten Trennungsfläche ist die Wirkung auf den Canal, wenn I specifisch leichter als II ist:

$$N = -K_1 - \frac{H_1}{R} + K_2 - \frac{H_2}{R} - K_{12} + \frac{H_{12}}{R} + K_{21} + \frac{H_{21}}{R};$$

hierin ist: $\frac{1}{R} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}$.

Die H und K sind wieder bestimmte Integrale, z. B.:

$$H_{12} = \frac{1}{2} \pi \varrho_1 \varrho_2 \int_0^\infty r^4 \varphi_{12}(r) dr, \quad H_{21} = \frac{1}{2} \pi \varrho_1 \varrho_2 \int_0^\infty r^4 \varphi_{21}(r) dr.$$

Bei einer convex nach oben gekehrten Trennungsfläche haben die Glieder mit H das entgegengesetzte Vorzeichen.

Die Glieder mit K fallen wieder aus der Differentialgleichung

heraus; zuvor ergibt sich noch für K_{12} und K_{21} eine Relation. Lässt man eine homogene Flüssigkeit II in einem Capillarrohr aufsteigen und dann auf der freien ebenen Flüssigkeitsoberfläche ausserhalb des Capillarrohrs sich eine andere Flüssigkeit I in der Höhe h ausbreiten, so wird aus der ursprünglichen Differentialgleichung:

$$K_2 - H_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right) + z \varrho_2 = K_2,$$

$$K_2 - H_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right) + z \varrho_2 = K_2 - K_{12} + K_{21} + h \varrho_1;$$

hierbei ist z von der gemeinschaftlichen Trennungsfläche gerechnet. Die Grösse K_1 kommt rechts einmal positiv, einmal negativ vor, fällt also fort.

Ist h sehr klein, so lehrt eine Beobachtung von Quincke¹⁾ an Wasser und Oel, dass die Steighöhe im capillaren Rohr durch Auftragen der dünnen Oelschicht nicht modificirt wird. Ein gleiches Resultat erhielt ich für Wasser und Alkohol. Es folgt also $K_{12} = K_{21}$ eine Relation, die eigentlich a priori folgt, da nach dem Satz von actio gleich reactio $\varphi_{12}(r) = \varphi_{21}(r)$. Es folgt nicht $K=0$, im Gegentheil macht ja Laplace²⁾ aufmerksam, dass K im Vergleich zu H beträchtlich gross ist, und die von van der Waals gegebenen Werthe für K bestätigen diese Bemerkung. So ist für Alkohol, die Einheiten in mg und mm gerechnet: $K = 22$ Millionen $\frac{\text{mg}}{\text{qmm}}$, $H = 5 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$.

Als Capillaritätsconstanten der Trennungsfläche zweier sich nicht mischender Flüssigkeiten folgen:

$$\begin{aligned} \alpha'_{12} &= \frac{1}{2}(H_1 + H_2 - H_{12} - H_{21}), \\ &= \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_{12} - \alpha_{21}, \end{aligned}$$

$$\alpha_{13}^2 = \frac{2\alpha'_{12}}{\varrho_2 - \varrho_1}.$$

Die Ausdrücke der H durch bestimmte Integrale sind einander völlig conform. Mit demselben Recht, mit dem wir in α_1 ein Maass für die Anziehung zweier Flüssigkeitstheilchen von I aufeinander erblickt haben, betrachten wir auch α_{12} als Maass für die Anziehung der Flüssigkeitstheilchen von I auf II.

1) Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 85. 1870.

2) Laplace, Mécanique céleste 1. Suppl. au 10. livre p. 13. 1805.

Analog der Gleichung $K_{12} = K_{21}$ wird auch die Gleichung $H_{12} = H_{21}$ und $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ gelten:

$$\alpha'_{12} = \alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_{12}.$$

Die α sind sämmtlich ihrer Natur nach positive Grössen, daher muss, soll eine Grenzfläche möglich sein:

$$\alpha'_{12} \leq \alpha_1 + \alpha_2, \quad \alpha_{12} \leq \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}.$$

Im Falle $\alpha_{12} \leq \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ ist die Existenz einer Grenzfläche unmöglich; die beiden Flüssigkeiten werden mischbar sein.

Charakteristisch für sich nicht mischende Flüssigkeiten ist der Randwinkel ω , unter dem dieselben zusammenstossen. Ist die Linie l_{123} den drei Flüssigkeiten I II III gemeinsam, und bezeichnen wir durch m_{12} m_{23} m_{31} die Normalen des Elementes dl_{123} in den Trennungsflächen (1.2) (2.3) (3.1), bedeutet endlich ϵ eine beliebige Richtung, so gilt¹⁾ dann:

$$\alpha'_{12} \cos(m_{12} \epsilon) + \alpha'_{23} \cos(m_{23} \epsilon) + \alpha'_{31} \cos(m_{31} \epsilon) = 0.$$

Die Flüssigkeit III werde ersetzt durch eine ebene feste Platte, dann sind die Richtungen von m_{23} und m_{31} entgegengesetzt, ϵ nehmen wir parallel zu m_{23} :

$$\cos \omega = \frac{\alpha'_{31} - \alpha'_{23}}{\alpha'_{12}} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2 - 2\alpha_{31} + 2\alpha_{23}}{\alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_{12}}.$$

Die Flüssigkeit I sei Luft:

$$\cos \omega = \frac{2\alpha_{23} - \alpha_2}{\alpha_2}.$$

Das ist die schon von Laplace für senkrechte Wände abgeleitete Relation, deren Anwendbarkeit von Brunner beanstandet ist, oder sie folgt vielmehr direct aus der von Brunner beanstandeten Gleichung. Die Interpretation der Formel geschieht, wie theilweise bekannt, folgendermassen:

So lange die Anziehung der festen Wand III auf die Flüssigkeit II $\alpha_{23} > \alpha_2$, ist ω imaginär, d. h. die Wand überzieht sich mit der Flüssigkeit II, die Flüssigkeit benetzt die Wand vollkommen. Sprechen wir, um die Vorstellung zu fixiren, von einer eingetauchten verticalen Glasplatte oder einem Capillarrohr, so steigt die Flüssigkeit an einer eigenen Flüssigkeitsschicht empor. Dieser Fall, als der bei weitem ge-

1) Kirchhoff, Mechanik. p. 144. 1877.

wöhnlichere, findet z. B. für vollkommen reine Glasflächen¹⁾ bei Alkohol, Wasser, Oel unter gewöhnlicher Temperatur statt.

Sobald $\alpha_{23} = \alpha_2$ wird, hört die Flüssigkeit auf, die Glasfläche zu benetzen. Der Randwinkel fängt an, endlich zu werden, die Flüssigkeit bildet aber noch eine concave Oberfläche. Dieser Fall tritt z. B. bei jedem nicht besonders gereinigtem Glasrohr und Wasser ein.

Im Falle $\alpha_{23} = \frac{1}{2}\alpha_2$, bildet die Flüssigkeit eine völlige Ebene und geht bei $\alpha_{23} < \frac{1}{2}\alpha_2$ in eine convexe Oberfläche über.

Sehr schön wird dies verschiedene Verhalten der Glaswand und Flüssigkeit durch die Beobachtungen von Wolf²⁾ an einer und derselben Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen zur Anschauung gebracht. Wolf beobachtete die capillare Steighöhe von Aether, Schwefelkohlenstoff, Naphta, Alkohol bis zur kritischen Temperatur, in deren Nähe die Oberfläche convex wurde. — Der sphäroidale Zustand gehört auch hierher (Leidenfrost's Tropfen).

Wolf zog noch in Zweifel, dass im Falle $\alpha_{23} > \alpha_2$ die Flüssigkeit an einer eigenen Schicht emporsteigt, ich glaube an einer anderen Stelle³⁾ durch Beobachtung der Steighöhen von Alkohol und Oel zwischen parallelen Platten in verschiedenen Abständen eine derartige Flüssigkeitsschicht nicht allein nachgewiesen, sondern auch einen angenäherten Werth ihrer Dicke gegeben zu haben. Wolf scheint ferner noch das Steigen oder Sinken einer Flüssigkeit in einem eingetauchten Capillarrohr als Kriterium der Benetzbarkeit hinzustellen. Nach dem Gesagten kann ein Steigen eintreten, auch ohne das Benetzung stattfindet. Die Benetzbarkeit hört mit dem Momente auf, mit dem die an der Wand haftende Flüssigkeitsschicht aufhört, an der bis dahin die Flüssigkeit emporstieg.

Ein Maass für die Anziehung eines festen Körpers auf eine Flüssigkeit ergibt sich also aus: $\cos \omega = (2\alpha_{23} - \alpha_2)/\alpha_2$.

Für nicht mischbare Flüssigkeiten galt oben die Relation: $\alpha_{23} < \frac{1}{2}(\alpha_2 + \alpha_3)$.

1) Quincke, Wied. Ann. 2. p. 193. 1877.

2) Wolf, Pogg. Ann. 102. p. 583 u. folg. 1857.

3) Volkmann, Wied. Ann. 11. p. 177. 1880.

Es folgt: $\alpha_3 > 2\alpha_{23} - \alpha_2$.

Wir können so für die Capillaritätsconstante einer festen Substanz — wenn anders von einer solchen geredet werden darf — oder besser für das Maass der Anziehung der Theilchen eines festen Körpers aufeinander eine untere Grenze angeben.

Bei einer benetzenden Flüssigkeit müssen wir uns auf die Relation:

$$\alpha_2 + \alpha_3 > 2\alpha_{23} > \alpha_2,$$

beschränken

Ich gehe jetzt über zur Behandlung von zwei Flüssigkeiten, die sich mischen. Betrachten wir zunächst ein Flüssigkeitsgemisch, bei dem keine Contraction stattfindet. In der Volumeneinheit käme auf die Flüssigkeit I mit der Dichte ρ_1 der Bruchtheil u_1 , auf II mit der Dichte ρ_2 der Bruchtheil u_2 . Aus der Ableitung von H ergibt sich der Ausdruck H für dieses Flüssigkeitsgemisch:

$$H = u_1^2 H_1 + u_1 u_2 (H_{12} + H_{21}) + u_2^2 H_2.$$

Die H haben völlig dieselbe Bedeutung, wie bei den nicht mischbaren Flüssigkeiten. Wir setzen wieder $H_{12} = H_{21}$ also:

$$H = u_1^2 H_1 + 2u_1 u_2 H_{12} + u_2^2 H_2.$$

Es bedeutet also z. B.

$$H_{12} = \frac{1}{4} \pi \rho_1 \rho_2 \int_0^\infty r^4 \varphi_{12}(r) dr.$$

Aus dem Ausdruck für H ergeben sich mit Benutzung der Bezeichnungen α und α^2 :

$$\alpha = u_1^2 \alpha_1 + 2u_1 u_2 \alpha_{12} + u_2^2 \alpha_2,$$

$$\rho \alpha^2 = u_1^2 \rho_1 \alpha_1^2 + 2u_1 u_2 \sqrt{\rho_1 \rho_2} \alpha_{12}^2 + u_2^2 \rho_2 \alpha_2^2,$$

hierin ist analog der Bildungsweise der α und α^2 mit einem Index:

$$\alpha_{12} = \frac{1}{2} H_{12}, \quad \alpha_{12}^2 = \frac{H_{12}}{\sqrt{\rho_1 \rho_2}}.$$

Es ist also die Capillaritätsconstante jeder beliebigen Mischung zweier Flüssigkeiten gegeben, wenn durch eine Mischung der Werth von α_{12} oder α_{12}^2 gefunden ist. Eine diesen Formeln ganz gleiche gibt schon Poisson¹⁾ an.

In α_{12} besitzen wir wieder, wie früher, ein Maass der

1) Poisson, Nouv. théor. de l'act. capillaire. Par. 1831. p. 107.

Anziehung der verschiedenen Flüssigkeitstheilchen aufeinander. Bei mischbaren Flüssigkeiten wird im allgemeinen die Existenz einer Grenzfläche (wenigstens auf die Dauer) unmöglich sein, dann ist nach einer früheren Bemerkung $\alpha_{12} \equiv \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$.

Auf ein Flüssigkeitsgemisch, bei dem eine Contraction stattfindet, wird die Ableitung der obigen Formel:

$$H = u_1^2 H_1 + 2u_1 u_2 H_{12} + u_2^2 H_2,$$

nicht ohne weiteres anwendbar sein. Zunächst bekommen die Dichtigkeiten ρ_1 und ρ_2 nach der Contraction einen grösseren Werth, besonders aber können auch die Functionen $\varphi_1(r)$, $\varphi_2(r)$ andere werden, ebenso wie wir nicht für alle Flüssigkeiten ein gleiches $\varphi(r)$ angenommen haben — ist doch schon für dieselbe Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen $\varphi(r)$ ein anderes. Rodenbeck¹⁾ hat wohl zuerst auf das abweichende Verhalten der Capillaritätsconstanten mit und ohne Contraction aufmerksam gemacht.

Eine Brücke zwischen sich mischenden und nicht mischenden Flüssigkeiten würde folgendes Flüssigkeitsgemisch bilden: drei Flüssigkeiten I II III der Art, dass I und III sich nicht mischen aber durch Hinzufügung von II zur Mischung gebracht werden können. Findet dabei keine Contraction statt, so können wir die Gleichung anwenden:

$$a = u_1^2 \alpha_1 + u_2^2 \alpha_2 + u_3^2 \alpha_3 + 2u_1 u_2 \alpha_{12} + 2u_2 u_3 \alpha_{23} + 2u_3 u_1 \alpha_{31}.$$

Es könnte so α_{13} durch eine zweite Methode bestimmt werden, die erste bezog sich auf die Capillaritätserscheinungen an der Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten. Doch vielleicht ist es überhaupt nicht möglich, ein solches Flüssigkeitsgemisch ohne Contraction herzustellen. Schliessen wir die Contraction nicht aus, so würden Aether, Alkohol und Wasser in gewissen Verhältnissen der obigen Forderung genügen.

Ich schliesse diese allgemeinen Betrachtungen mit dem Hinweis auf die Diffusionserscheinungen. S. v. Wroblewski²⁾ macht in seiner kürzlich erschienenen Abhandlung darauf

1) Rodenbeck, Ueber Capillaritätsbestimmungen von Flüssigkeitsgemischen. Inaug. Diss. Bonn 1874.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann. 13. p. 614. 1881.

aufmerksam, dass der Vorgang der Diffusion nicht allein durch die Wirkung der Molecularkräfte bedingt wird, sondern auch durch die den Moleculen eigene Moleculargeschwindigkeit. Die Diffusion ist also nicht in dem Grade wie die Capillarität geeignet, die Grössenverhältnisse der Molecularanziehung der Flüssigkeiten zu liefern.

Jetzt gehe ich zur Anwendung der entwickelten theoretischen Vorstellungen auf Beobachtungen über. Es liegen Beobachtungen vor von Quincke¹⁾ „über Capillaritätserscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten“ und von Rodenbeck²⁾ „über Capillaritätsbestimmungen von Flüssigkeitsgemischen.“ Quincke gibt nur die Constante α_{12} an, er bemerkt, dass dieselbe nicht allein von der gegenseitigen Wirkung zweier Theilchen derselben Flüssigkeit gegeneinander abhängt, hat aber eine Trennung von α_{12} in seine naturgemässen Bestandtheile nicht ausgeführt. Unter Benutzung von Tabelle X p. 27 erhält man folgende numerische Werthe von α in $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$.

Quecksilber $\alpha_2 = 55,0$ in Verbindung mit:

unterschwefligsaurem Natron	$\alpha_1 = 7,9$ gibt $\alpha_{12} = 8,9$	
Wasser	8,3	10,3
Alkohol	2,6	8,5
Chloroform	3,1	8,7
Chlorwasserstoffsäure . . .	7,2	11,9
Schwefelkohlenstoff	3,3	10,2
Olivöl	3,8	12,3
Steinöl	3,2	14,7
Terpentinöl	3,0	16,3

Wasser $\alpha_2 = 8,25$ in Verbindung mit:

Schwefelkohlenstoff	$\alpha_1 = 3,3$ gibt $\alpha_{12} = 3,6$	
Steinöl	3,2	3,8
Chloroform	3,1	4,2
Olivöl	3,8	5,0
Terpentinöl	3,0	5,0

Olivöl $\alpha_2 = 3,8$ in Verbindung mit:

wässrigem Alkohol	$\alpha_1 = 2,9$ gibt $\alpha_{12} = 3,0$	
Alkohol	2,6	3,1

1) Quincke, Pogg. Ann. **139**. p. 1. 1870.

2) Rodenbeck, Inaug. Diss. Bonn. 1879.

Man erkennt, die theoretisch aufgestellten Relationen:

$$\alpha'_{12} = \alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_{12} < \alpha_1 + \alpha_2; \quad \alpha_{12} < \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2},$$

werden erfüllt, andererseits sieht man, dass α_{12} grösser ist als der kleinere von beiden Werthen α_1, α_2 , ohne dass eine Mischung eintritt. Letzteres berücksichtigt, folgt die Quincke'sche Relation $\alpha'_{12} < \alpha_1 - \alpha_2$, wenn $\alpha_1 > \alpha_2$.

Die vorhin aufgestellte Relation:

$$\cos \omega = \frac{\alpha'_{31} - \alpha'_{23}}{\alpha'_{12}} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2 - 2\alpha_{31} + 2\alpha_{23}}{\alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_{12}}.$$

könnte unter Einsetzung der von Quincke gegebenen Werthe $\omega = \Theta_{12}$ dazu dienen ($\alpha_{31} - \alpha_{32}$) d. h. den Unterschied der Einwirkung der festen Wand auf die Flüssigkeiten I und II zu bestimmen; doch unterlasse ich es, da Quincke selbst die Werthe von Θ_{12} als sehr unsicher angibt.

Die Formel $\cos \omega = (2\alpha_{23} - \alpha_2)/\alpha_2$ wenden wir auf Quecksilber und Glas an. Nach Quincke ist:

$$\omega = 51^\circ 8', \quad \alpha_2 = 55,03 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}.$$

Nach unserer Bezeichnung haben wir $\omega = 128^\circ 52'$ zu setzen, es findet sich $\alpha_{23} = 44,8$ und als untere Grenze für α_3 :

$$\alpha_3 > 34,6.$$

Quincke¹⁾ findet für Glas in der Nähe des Schmelzpunktes $\alpha = 18,1 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$. Aber es unterscheiden sich die Cohäsionswerthe der festen Körper in der Nähe des Schmelzpunktes und bei gewöhnlicher Temperatur sehr wesentlich. Nach Quincke²⁾ ist z. B. für Platin α :

3025 $\frac{\text{g}}{\text{mm}}$ (hartgezogen) } bei gewöhnlicher Temperatur,
2388 „ (geglüht) }
0,17 „ in der Nähe des Schmelzpunktes.

Es widersprechen sich daher die beiden Werthe von α für Glas nicht.

Bei benetzenden Flüssigkeiten ist $2\alpha_{23} > \alpha_2$. Für Glas und Wasser erhält man $\alpha_{23} > 4,1 \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$.

1) Quincke, Pogg. Ann. **135**. p. 621. 1868.

2) Quincke, Pogg. Ann. **134**. p. 356. 1868.

Ich gehe zu den Beobachtungen von Rodenbeck über. Rodenbeck leitet aus seinen Beobachtungen für Flüssigkeitsgemische ohne Contraction eine empirische Formel her, nach der sich die Grösse a aus a_1 und a_2 nach der Mischungsregel berechnet:

$$a = u_1 a_1 + u_2 a_2.$$

Die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werthen sind zwar nicht gross, finden aber in einem Sinne statt, der auf keine strenge Gültigkeit der Formel deutet. In der graphischen Darstellung hätte darnach an Stelle der geraden Linie eine Curve einfacher Krümmung zu treten. Uebrigens bedarf die Formel von Rodenbeck einer weniger genauen Bestimmung des specifischen Gewichtes als die theoretische, in der die a vorkommen. Es ist schade, dass Rodenbeck sich mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes durch Aräometer begnügte. Die Ungenauigkeit der specifischen Gewichtsbestimmungen setzt den Werth der Rodenbeck'schen Beobachtungen herab. Doch dienen dieselben noch immer, die theoretischen Vorstellungen zu bestätigen:

1) Petroleum und Chloroform.

		beob.	ber.	Δ
$\varrho = 0,767$	$a^2 = 6,75$	$\alpha = 2,59$	—	—
0,934	5,85	2,73	2,73	± 0
1,000	5,58	2,79	2,77	+2
1,050	5,46	2,87	2,79	+8
1,100	5,13	2,82	2,81	+1
1,150	5,02	2,89	2,82	+7
1,200	4,70	2,82	2,83	-1
1,250	4,51	2,82	2,83	-1
1,300	4,30	2,80	2,83	-3
1,355	4,22	2,85	2,83	+2
1,400	3,92	2,74	2,81	-7
1,494	3,72	2,78	—	—

Die beobachteten Werthe von α schwanken der ungenauen specifischen Gewichte wegen hin und her, während sie nach der Formel zuerst stetig wachsen und dann stetig abnehmen müssten. Es ist:

$$\alpha_1 = 2,59 \quad \alpha_2 = 2,78 \quad \alpha_{12} = 2,95 \quad \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = 2,68.$$

2) Alkohol und Chloroform.

		beob.	ber.	Δ
$\varrho = 0,800$	$a^2 = 5,80$	$\alpha = 2,32$	—	—
0,920	5,32	2,45	2,44	+1
1,040	4,95	2,57	2,55	+2
1,160	4,54	2,64	2,63	+1
1,280	4,18	2,68	2,70	-2
1,400	3,92	2,74	2,75	-1
1,494	3,72	2,78	—	—
$\alpha_1 = 2,32$	$\alpha_2 = 2,78$	$\alpha_{12} = 2,70$	$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = 2,55.$	

3) Aether und Chloroform.

		beob.	ber.	Δ
$\varrho = 0,727$	$a^2 = 5,03$	$\alpha = 1,83$	—	—
0,870	4,62	2,01	1,99	+2
1,020	4,35	2,22	2,17	+5
1,170	4,17	2,44	2,36	+8
1,320	3,82	2,52	2,55	-3
1,400	3,72	2,60	2,65	-5
1,494	3,72	2,78	—	—
$\alpha_1 = 1,83$	$\alpha_2 = 2,78$	$\alpha_{12} = 2,26$	$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = 2,30.$	

4) Aether und Petroleum.

		beob.	ber.	Δ
$\varrho = 0,727$	$a^2 = 5,03$	$\alpha = 1,83$	—	—
0,760	5,63	2,14	2,19	-5
0,780	6,19	2,41	2,37	+4
0,803	6,63	2,66	—	—
$\alpha_1 = 1,83$	$\alpha_2 = 2,66$	$\alpha_{12} = 2,15$	$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = 2,25.$	

Nach der Theorie ist für mischbare Flüssigkeiten $\alpha_{12} \leq \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$. In den ersten beiden Fällen ist $\alpha_{12} > \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$; in den beiden letzten Fällen ist wohl $\alpha_{12} = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$, denn dass α_{12} etwas kleiner ausfällt, kommt auf die Unsicherheit des spezifischen Gewichts, die besonders des schnell verdampfenden Aethers wegen gross ist.

Ich füge noch hinzu eine Beobachtungsreihe von Gay-Lussac¹⁾ von Gemischen aus Wasser und Salpetersäure, da bei ihr das spezifische Gewicht genau bestimmt wurde:

1) Poisson, Nouv. théorie de l'action capillaire. p. 295.

$u_1 = 1$	$u_2 = 0$	$\varrho = 1,0000$	beob.	ber.	Δ
$\frac{4}{5}$	$\frac{1}{5}$	1,0891	$\alpha = 7,52$	—	—
$\frac{3}{5}$	$\frac{2}{5}$	1,1474	7,42	7,41	+1
$\frac{2}{5}$	$\frac{3}{5}$	1,2151	7,31	7,31	± 0
$\frac{1}{5}$	$\frac{4}{5}$	1,2751	7,13	7,14	-1
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1,2751	6,94	6,94	± 0
0	1	1,3691	6,43	—	—
$\alpha_1 = 7,52$	$\alpha_2 = 6,43$	$\alpha_{12} = 7,315$	$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = 6,97.$		

Die Uebereinstimmung ist hier eine vollständige. Es ist wieder $\alpha_{12} > \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$.

Bei Flüssigkeitsgemischen aus Alkohol und Wasser ergibt sich keine Uebereinstimmung der Beobachtung mit der theoretischen Formel. Der Grund hiervon ist die eintretende starke Contraction, von der oben gesprochen wurde. Uebrigens ist es fraglich, ob nicht bei allen Flüssigkeitsgemischen eine, wenn auch geringe Contraction stattfindet; vielleicht, dass nur im Falle $\alpha_{12} = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ dieselbe ausgeschlossen ist. Eine solche geringe Contraction würde dann nach den aufgeführten Beobachtungen unsere theoretischen Betrachtungen nicht stören; übrigens bemerke ich noch, dass man im Falle $\alpha_{12} = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ auch eine nach der Mischungsregel gebildete Formel enthält:

$$\alpha = u_1 \alpha_1 + u_2 \alpha_2,$$

eine Formel, die jedoch mit der Rodenbeck'schen nicht übereinstimmt.

Ich stelle die Resultate zusammen:

1) Die Capillaritätsconstante:

$$\alpha = \frac{a^2}{2} \varrho = \frac{H}{2} = \frac{1}{8} \pi \varrho^2 \int_0^\infty r^4 \varphi(r) dr$$

kann als Maass der Cohäsion oder der Anziehung zweier gleicher Flüssigkeitstheile dienen.

2) Ein α vollkommen entsprechender Ausdruck:

$$\alpha_{12} = \frac{1}{8} \pi \varrho_1 \int_0^\infty r^4 \varphi_{12}(r) dr$$

dient dann als Maass der Adhäsion oder der Anziehung zweier verschiedener Flüssigkeitstheile.

3) Ein solches Maass lässt sich aufstellen, gleichviel

ob die Flüssigkeiten mischbar sind oder nicht. So lange $\alpha_{12} < \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ sind die Flüssigkeiten nicht mischbar, sobald $\alpha_{12} \geq \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$, sind sie es. Es kann sehr wohl α_{12} grösser sein als eines der beiden α_1 , ohne dass eine Mischung eintritt.

4) Die Fälle einer bei der Mischung stattfindenden Contraction, sowie einer nur theilweisen Mischung von Flüssigkeiten sind in dieser Arbeit ausgeschlossen.

Königsberg i. Pr., den 18. Februar 1882.

VIII. *Entgegnung auf die Abhandlung des Hrn. V. v. Lang: „Bestimmung der Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung“¹⁾; von C. Pulfrich.*

Als im Jahre 1862 Le Roux und in den Jahren 1870 und 1871 Christiansen, Soret und Kundt ihre Entdeckungen über das anomale Verhalten der Lichtstrahlen in absorbirenden Medien veröffentlichten, wurde von dem Verf. der oben citirten Abhandlung der Einwand erhoben, dass die ganze Erscheinung der anomalen Dispersion eine Folge der mangelhaften Achromasie des Auges sei. Dieser Einwurf stellte sich jedoch bald nach den genaueren Messungen von Kundt als hinfällig heraus. Seit jener Zeit nun hat — und zwar auf Grund dieser, für damals freilich abnormen Erscheinung — die Theorie der Dispersion eine totale Umwälzung erlitten. Und wenn auch die Anschauungen der Theoretiker über den inneren Vorgang bei der Lichtbewegung auseinandergegangen sind und zum Theil es auch noch thun,²⁾ so ist obige Thatsache an sich doch unbestritten geblieben. Andererseits hat die Ketteler'sche Dispersions-

1) v. Lang, Wien. Ber. 84. Abth. II. p. 361. 1881.

2) Zur Zeit kommen wohl nur mehr die beiden Systeme der Herren Ketteler und Lommel in Betracht.

theorie bereits ihren definitiven Abschluss erreicht und auch durch die Erfahrung eine selbst bis in die Einzelheiten gehende Bestätigung erhalten.

Es ist deshalb sehr befremdend, wenn Hr. v. Lang, jetzt nach Verlauf von zehn Jahren, wiederum das Auftreten der anomalen Dispersion in Frage stellt; er findet diesmal den Grund für die Erscheinung in der „Mangelhaftigkeit der spectralen Methode“, ohne aber zu sagen, worin diese denn eigentlich bestehe. Hätte doch der Hr. Verf. statt der beiden älteren Zahlen, welche er p. 361 wieder aufführt, seine späteren Versuchsergebnisse mit Kundt'schen Prismen angegeben, die ja ganz mit Kundt's Entdeckung übereinstimmen sollen. — Hr. v. Lang stützt seinen Angriff auf von ihm selbst nach der Methode der Totalreflexion vorgenommene Messungen von Brechungsexponenten einer concentrirten Cyaninlösung, und er sagt gleich zu Anfang (p. 363): „Die neuen Versuche bestätigen meine alten, die blauen Strahlen werden ganz normal stärker gebrochen als die rothen, nur jene (E und b), die schon von sehr dünnen Schichten absorbiert werden, also in der unmittelbarsten Nähe des Absorptionsstreifens liegen, zeigen ein anormales Verhalten“; weiter unten (p. 373) fügt er indess bezüglich dieser hinzu: „Es muss aber dahin gestellt bleiben, ob für diese Strahlen noch die Formel der Totalreflexion verwendbar bleibt“. Im Laufe der Abhandlung werde ich auf diese einzelnen Punkte näher zurückkommen. Einstweilen möge der Hinweis genügen, dass bereits von Christiansen (1871) und Hurion (1877) Messungen nach der Methode der Totalreflexion angestellt worden sind, die vollständig mit den nach der Spectralmethode gefundenen Werthen übereinstimmen. Ausserdem stehen im Einklange die bekannten Beobachtungen von E. Wiedemann über die elliptische Polarisation, ferner die von Mach und Osnoboschin über Interferenz und endlich die hübschen, auf der photometrischen Methode beruhenden Messungen Wernicke's.

Ich glaube, im Folgenden den Beweis zu liefern, dass die gegen die spectrale Methode gerichteten Angriffe des Hrn. v. Lang jeder Begründung entbehren und dass selbst

seine eigenen Messungen, welche in so grossem Widerspruche mit der Erscheinung der anomalen Dispersion stehen sollen, in schönster Weise mit den betreffenden übrigen Zahlen harmoniren.

2) Berechtigung der beiden Methoden und Grenzen ihrer Zulässigkeit. Die Zulässigkeit der prismatischen Methode zunächst beruht bekanntlich auf der Voraussetzung, dass im Innern absorbirender Medien ebenso regelmässige Wellen zu Stande kommen wie in durchsichtigen. Wenn vor Jahren einmal Eisenlohr¹⁾ in seiner Polemik gegen Wernicke mit Rücksicht auf die damals unbekannten Vorgänge an der Hinterfläche des Prismas die entgegengesetzte Meinung aussprach, so hat bald darauf Ketteler²⁾ in strenger und ausführlicher Behandlung die Spiegelung, resp. Brechung beim Ein- und Austritt des Lichtes bis in ihre letzten Consequenzen verfolgt. Die theoretische Zulässigkeit ist somit eine unbegrenzte,³⁾ ihre praktische Ausführbarkeit hängt freilich ab von dem Verhältniss der einfallenden und absorbirten Lichtmengen der betreffenden Farbe.

Was jetzt die zweite Methode der totalen Reflexion betrifft, so beweisen u. a. die Versuche der Hrn. Kohlrausch und v. Lang selber, dass die mittelst derselben gefundenen Indices der durchsichtigen Medien mit denen der prismatischen Methode übereinstimmen.⁴⁾ Wenn ferner Hr. Fr. Kohlrausch in der Beschreibung des von ihm construirten Totalreflectometers⁵⁾ p. 3 die Meinung äussert, dasselbe möchte auch für undurchsichtige Medien zum Ziele führen, später indess (p. 27) die Frage aufwirft, ob sich überhaupt bei absorbirenden Medien von Totalreflexion noch sprechen lasse, so hat Ketteler⁶⁾ auch in

1) Eisenlohr, Wied. Ann. **1.** p. 199. 1877.

2) Ketteler, Wied. Ann. **3.** p. 83 u. 284. 1878; **7.** p. 107. 1879.

3) Ueber die Reduction der bei einem beliebigen Einfallswinkel gefundenen Exponenten auf senkrechte Incidenz vgl. Wied. Ann. **12.** p. 505. 1881.

4) Vgl. unter p. 338 und 339.

5) Fr. Kohlrausch, Wied. Ann. **4.** p. 1. 1878.

6) Ketteler, Carl's Repert. **16.** p. 261. Wied. Ann. Beibl. **4.** p. 879. 1880.

diese Dinge Klarheit gebracht. Nach seinen Untersuchungen ist die Totalreflexion ein specieller Fall der Metallreflexion, und zwar streng genommen ein ideeller Grenzfall, indem nämlich die allgemeinen Reflexionsformeln der absorbirenden Medien erst durch Nullsetzung des Absorptionscoëfficienten in die Fresnel'schen übergehen. Für diesen Grenzfall wird eben zu beiden Seiten des sog. Grenzwinkels die Intensität des reflectirten Lichtes sprungweise sich ändern, und wird auf diese Grenze das Fadenkreuz eines Fernrohres sich einstellen lassen. Für die absorbirenden Medien aber rundet sich die scharfe Ecke der Fresnel'schen Intensitätscurve mehr und mehr ab; die Aenderung der Helligkeit erfolgt continuirlich, sodass die frühere scharfe Grenzlinie sich allmählich verwischt und schliesslich bei starker Absorption unkenntlich wird. Die theoretische Zulässigkeit der Methode der Totalreflexion ist also im Gegensatz zur prismatischen abhängig von dem Absorptionscoëfficienten der untersuchten Farbe. Mit dieser theoretischen Beschränkung dürfte zugleich die praktische sehr nahe zusammen fallen.

3) Genauigkeitsgrad der v. Lang'schen Beobachtungen. Wenn ich mir jetzt im Folgenden erlauben werde, die v. Lang'schen Beobachtungen einer kurzen Kritik zu unterziehen, so will ich von dem unter V. p. 374 beschriebenen Interferenzverfahren, dem eine verhältnissmässig geringe Leistungsfähigkeit dürfte zuzuschreiben sein, vollständig absehen und mich auf eine Besprechung der nach der Methode der Totalreflexion erhaltenen Resultate beschränken.

Was zunächst die Refractionsbestimmungen am Glasprisma (p. 367—370) betrifft, so berechnete ich für beide Reihen aus dem vorliegenden Material den wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Resultate. Dabei stellte sich heraus, dass die nach der spectralen Methode gefundenen Exponenten im Mittel bis auf ± 2 Einheiten der 5. Decimale sicher gestellt sind. Nach der zweiten Bestimmungsweise der Totalreflexion ergab sich für die Exponenten der Fraunhofer'schen Linien *A* und *H* der berechnete *w.F* zu ± 87 , resp. ± 52 und für die von *a* bis *G* im Mittel zu ± 16 Einheiten der 5. Decimale. Diese verhältnissmässig grossen Fehler er-

klären sich leicht, wenn man bedenkt, dass ein Ablesungsfehler von $\pm 1'$ im Winkel α eine Ungenauigkeit von etwa ± 30 Einheiten der 5. Decimale von n nach sich zieht. — Für das Vorherrschen des positiven Vorzeichens der Differenz $n - n'$ (p. 369) glaube ich die Ursache in der durch Adhäsion der v. Lang'schen Apparatheile höchst wahrscheinlich entstandenen Aenderung im Prismenwinkel (φ) gefunden zu haben.¹⁾ Hr. v. Lang sagt p. 367 ausdrücklich, dass der Winkel φ , „nachdem das Prisma von dem Parallelepipiped getrennt worden war,“ gemessen sei. Mittelst einer einfachen Rechnung lässt sich diese muthmassliche Aenderung des Prismenwinkels ableiten. Bilden wir nämlich aus allen Differenzen ($n - n'$) auf p. 369 mit Abrechnung der beiden anscheinend fehlerhaftesten für A und H den Mittelwerth: $+ 38,5$, und denken uns aus den zugehörigen α und γ für irgend eine Farbe den Exponenten n berechnet, einmal unter der Annahme $\varphi = 45^\circ 0' 0''$ und dann $\varphi = 45^\circ \pm 1'$ (beispielsweise), so ergibt ein einfacher Regeldetriansatz für den veränderten Prismenwinkel:

$$\varphi = 45^\circ 0' 44'',$$

während v. Lang für den Winkel des freien Prismas $45^\circ 0' 0''$ angibt. — Hr. v. Lang selbst sagt über diese Differenzen ($n - n'$) wörtlich (p. 370): „Ob sie einen tieferen Grund haben oder nur von Beobachtungsfehlern herrühren, bin ich nicht im Stande zu entscheiden. Es kann sein, dass die Methode der Totalreflexion bei farblosen Medien doch nicht so verlässliche Resultate ergibt, wie die prismatische.“ Und trotzdem zieht Hr. v. Lang weiter unten (p. 372) bei der Berechnung der Exponenten der Lösungen es vor, die auf dem Wege der Totalreflexion gefundenen Exponenten des Glases zu benutzen.

Bezüglich seiner Beobachtungen an den Lösungen (p. 371 bis 374) ist Hr. v. Lang etwas incorrect verfahren. Er hätte nämlich bei der grossen Verschiedenheit der Temperaturen an den einzelnen Beobachtungstagen ($16,7^\circ - 19,4^\circ$) den

1) Infolge des Anpressens mag vielleicht auch eine Aenderung der brechenden Kraft des Glases stattgefunden haben; es ist dies sogar gleich wahrscheinlich.

Einfluss derselben eliminiren müssen.¹⁾ Vergegenwärtigt man sich, dass nach Wüllner und Sieben einer Temperaturzunahme des Alkohols um 1° C. eine Abnahme des Brechungsexponenten um 39—40 Einheiten der 5. Decimale entspricht, so lässt sich unter der Annahme, dass dieser Temperaturcoefficient auch der Lösung selbst zukommt (vergl. p. 343), die Aenderung des Winkel α berechnen, wenn die Temperatur der Flüssigkeit im Hohlraume um 1° C. zugenommen hat. Man findet diese zu $-\frac{39}{15} = -2,6'$, sofern hier ein Fehler von $1'$ in der Bestimmung von α eine Ungenauigkeit von 15 Einheiten der 5. Decimale im Brechungsexponenten μ zur Folge hat. Will man demnach alle Beobachtungen beispielsweise auf die gleiche Temperatur von 19° beziehen, so sind für die drei Versuchsreihen des Hrn. v. Lang den Winkeln α noch folgende Correctionsgrössen hinzuzuaddiren:

t°	16,7°	17,4°	17,8°	18,0°	18,3°	18,4°	18,5°	18,8°	18,9°	19,4°
α	-6,0'	-4,2'	-3,1'	-2,6'	-1,8'	-1,6'	-1,3'	-0,5'	-0,3'	+1,0'

Aus diesen Gründen betrachte ich die dritte Versuchsreihe (p. 374) als die verhältnissmässig beste. Die Brechungsexponenten dieser Reihe dürften auf einige Einheiten der 4. Decimale sicher bestimmt sein.

4) Art der Herstellung der Lösungen, welche v. Lang als „concentrirt“ bezeichnet. In einer eigenthümlichen Weise fasst Hr. v. Lang den Begriff „concentrirt“ auf. Er betrachtet kurzweg alle von den verschiedenen Autoren (Ketteler, Kundt, Sieben, v. Lang) untersuchten stärksten Lösungen als gleich concentrirt und schliesst nun aus der geringen Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate auf die Mangelhaftigkeit der spectralen Methode. Es bedarf wohl keines Hinweises, dass man es hier mit verschiedenen Graden der Concentration zu thun hat.

Bezüglich der Bereitung seiner eigenen concentrirten Lösung bemerkt Hr. v. Lang p. 373: „Es wurde in den

1) Dass die 3 Beobachtungsreihen des Hrn. v. Lang in ihrem Gange zwar übereinstimmen, die absoluten Werthe jedoch verschieden sind, hat eben zum Theil in diesen Temperaturschwankungen seinen Grund, zum Theil dürfte es auf wirklich vorhandene Concentrationsunterschiede der drei Lösungen zurückzuführen sein.

Reflexionsapparat ein grosser Ueberschuss von Cyanin gegeben, welcher ungelöst am Boden blieb, sodass kein Zweifel über den concentrirten Zustand der Lösung übrig blieb.“ Möglich, dass die Lösung bei den gegebenen Versuchsbedingungen gesättigt war; jedenfalls ist sie weniger concentrirt als die von Ketteler und mir¹⁾ untersuchte „concentrirte Lösung ($\frac{6}{3}$)“. Dieselbe wurde folgendermassen bereitet: Eine Flasche von ungefähr $\frac{1}{3}$ Liter Inhalt wurde etwa zu $\frac{2}{3}$ mit Alkohol gefüllt. Man schüttete alsdann eine grosse Quantität Cyanin auf ein Lappchen von reinem Leinen, band dasselbe zu und hängte das so gebildete Beutelchen in den Alkohol auf. In diesem Zustande verblieb das Ganze mindestens eine Nacht. Unmittelbar vor der Versuchsreihe wurde der Beutel bei der verhältnissmässig hohen Zimmertemperatur gepresst und die so gewonnene Lösung frisch im Prisma untersucht. — Nachdem dann auch der Beutel aus der Flasche entfernt war, und dieselbe einige Zeit gestanden, setzte sich sehr viel fester Farbstoff ab. Diese neue, dünnere Lösung war unsere „Normallösung“. ²⁾

Was ferner die stärksten Lösungen der Hrn. Kundt und Sieben betrifft, so sagt zunächst Kundt in seiner zweiten Mittheilung³⁾: „Alle früher genannten Substanzen zeigen anomale Dispersion, und zwar auch diejenigen, die ich früher nur in breiartigen Massen anwenden konnte, in klaren, gut filtrirten Lösungen.“ Er ging also von breiartigen Massen aus und erst allmählich zu klaren Lösungen über. Diese Bemerkung dürfte beweisen, dass er sich bei dem v. Lang'schen Verfahren behufs Herstellung einer gesättigten Lösung nicht beruhigt haben würde. — Sieben⁴⁾ sagt: „Es wurden ungefähr 0,324 gr in 17,2 ccm Alkohol gelöst, welches eine so concentrirte Lösung gab, dass nach längerem Stehen Cyanin auskrystallisirte, weshalb noch einige ccm Alkohol hinzugegossen wurden.“ Ist das auch noch concentrirt zu nennen, oder nicht vielmehr vollständig unbestimmt?

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 486 und 498. 1881.

2) Vgl. l. c. p. 486. 3) Kundt, Pogg. Ann. 143. p. 260. 1871.

4) Sieben, Inauguraldissertation, Bonn 1879 p. 34.

Bei alledem ist noch zu bedenken, dass der Sättigungsgrad der Lösungen für die benutzten Alkohol- und Farbstoffpräparate, insbesondere auch für die im Augenblicke der Herstellung herrschenden Temperaturen (vergl. weiter unten) ein recht schwankender ist.

Es ist somit die von Hrn. v. Lang gleich vorn gebrachte Zusammenstellung ohne weiteres zu verwerfen.

5) Versuch für die betreffenden Lösungen den Grad der Concentration festzustellen. Es werde vorab bemerkt, dass sämtliche Beobachtungsreihen des Hrn. v. Lang, dazu die Curven der Herren Kundt und Sieben in das Original der Zeichnung¹⁾ eingetragen wurden. Aus dieser graphischen Zusammenstellung erkennt man deutlich den gesetzmässigen Verlauf und kann leicht das Zufällige vom Charakteristischen trennen. Alle, auch die von v. Lang nach der Methode der Totalreflexion gefundenen Curven geben ein deutliches Bild der bekannten Erscheinung der anomalen Dispersion, und passen letztere vollständig in das übrige System hinein. Freilich ist für jeden einzelnen Beobachter die Lage der Alkoholcurve eine andere und demzufolge auch diejenige der Refractionscurven der Lösungen, selbst wenn letztere gleich concentrirt wären.

Um diese Verhältnisse etwas anschaulich zu machen, habe ich für eine Anzahl Fraunhofer'scher Linien die zugehörigen Exponenten des reinen Lösungsmittels (sofern sie nicht direct bestimmt vorlagen) der Zeichnung entnommen und die Resultate in Tab. I zusammengestellt.

Nach Ketteler²⁾ betrug das specifische Gewicht des angewandten Alkohols 0,798 bei der Zimmertemperatur von etwa 25° C. Bei derselben Temperatur geschahen auch die Refractionsbestimmungen.

Sieben's³⁾ Alkohol hatte das spec. Gewicht 0,803 bei wohl 18,6° C. Die Bestimmung der Refractioncurve (p. 35) erfolgte bei 17,4° C.

1) Ketteler, Wied. Ann. **12.** Taf. IV Fig. 2. 1881.

2) Ketteler, Wied. Ann. **12.** p. 486. 1881.

3) Sieben, Dissert. p. 34 u. 35.

Kundt's¹⁾ Alkohol hatte bei 15° C. das spec. Gew. 0,822. Vermuthlich sind daher auch die Beobachtungsreihen Kundt's, bei denen übrigens thatsächlich kein Thermometer im Hohlprisma angebracht war, bei einer wenig verschiedenen Temperatur gemacht.

Hr. v. Lang endlich gibt weder derartige nähere Anhaltspunkte, noch eine Bestimmung der Refractionscurve des benutzten Alkohols. Allem Anscheine nach liegt dieselbe zwischen der 1. und 2. Reihe der Tabelle.

Tabelle I.
Alkoholeurven (n_0).

Linien	Ketteler $t^0 = 25^0 \text{ C.}$	Sieben $t^0 = 17,4^0 \text{ C.}$	Kundt $t^0 = 15^0 \text{ C.}$	A_{12}	A_{23}	A_{13}
<i>A</i>	1,3574	1,3595	1,3629	-21	-34	-55
<i>a</i>	1,3580	1,3602	1,3636	-22	-34	-56
<i>B</i>	1,3586	1,3608	1,3642	-22	-34	-56
<i>C</i>	1,3591	1,3615	1,3649	-22	-34	-56
<i>D</i>	1,3611	1,3633	1,3667	-22	-34	-56
<i>E</i>	1,3633	1,3657	1,3692	-24	-35	-59
<i>b</i>	1,3637	1,3661	1,3696	-24	-35	-59
<i>F</i>	1,3653	1,3676	1,3712	-23	-36	-59
<i>G</i>	1,3691	1,3713	1,3750	-22	-37	-59
<i>H</i>	1,3723	1,3746	1,3781	-23	-35	-58

Man ersieht so deutlich, die Exponenten je zweier Reihen differiren nahezu um einen constanten Werth. Das stimmt mit den Versuchen Wüllner's und Sieben's überein, nach welchen eine Temperaturänderung fast geradezu eine einfache parallele Verschiebung bedingt. Der Umstand, dass obige Differenzen nicht vollständig den angegebenen Temperaturabnahmen entsprechen, dürfte in der Verschiedenheit der Alkoholpräparate liegen.

Nach diesen Vorbetrachtungen wollen wir nun versuchen, die einzelnen Lösungen bezüglich des Grades ihrer Concentration mit einander zu vergleichen. Dazu haben wir noch nöthig, den dilatirenden Einfluss der Temperatur auf den gelösten Farbstoff zu kennen und eventuell ebenfalls zu eliminiren. Sind auch über dieses interessante Gebiet²⁾ bis jetzt

1) Kundt, Pogg. Ann. **145**. p. 72. 1872.

2) Vgl. Ketteler u. Pulfrich, Wied. Ann. **15**. p. 374. 1882. Ann. 3.

noch keine directen Messungen veröffentlicht, so darf immerhin der Einfluss der Temperatur auf den Farbstoff als eine Grösse zweiter Ordnung gegenüber der Dilatation des Lösungsmittels betrachtet werden. Es wird somit ohne weiteres gestattet sein, die Differenz der Exponenten von Lösung und Lösungsmittel als ein directes Maass der Concentration anzusehen. Daraus ergibt sich dann, dass dagegen der absolute Werth der Exponenten nur in beschränkter Weise bei einer Concentrationsbestimmung zu verwerthen ist.

Unter diesen Gesichtspunkten erhielt ich für die von Hrn. v. Lang citirten Lösungen der Hrn. Ketteler, Kundt und Sieben und für seine eigene¹⁾ der Reihe nach folgende Concentrationsverhältnisse (in 36steln ausgedrückt):

60, 29 — 30, 25 — 26, 9 — 10,

wobei einstweilen bemerkt sein mag, dass ausschliesslich die Exponenten auf der rothen Seite verwerthet wurden. Die absoluten Werthe der Exponenten der v. Lang'schen Lösung fallen nahezu mit denen der Concentration $\frac{1}{3}$ des Hrn. Ketteler zusammen.

6) Nachweis, dass sämmtliche Beobachtungsreihen das Dispersionsgesetz befriedigen. Die obige Zahlenreihe ist für mich speciell schon beweisend genug; für die Gegner der spectralen Methode hilft hingegen nur der directe Nachweis, dass auch die nach der Methode der Totalreflexion gefundenen Werthe in der That das Dispersionsgesetz befriedigen. Ich setze hierbei nichts weiteres voraus, als dass die von Ketteler und mir²⁾ berechnete Normalabsorptionscurve auch auf die v. Lang'sche Lösung anwendbar sei, ähnlich wie das bereits früher von uns³⁾ für die beiden Kundt'schen Lösungen ausgeführt worden ist. Ferner ist die von Hrn. v. Lang citirte Lösung des Hrn. Sieben⁴⁾ ebenfalls einer Berechnung unterzogen worden.

1) v. Lang, l. c. p. 374.

2) Ketteler u. Pulfrich, Wied. Ann. 15. p. 363. 1882.

3) l. c. p. 377.

4) Sieben, Dissert. p. 35. Prisma 16°.

Ich verwerthe dabei die bei der Neuberechnung unserer sechs Cyaninconcentrationen benutzte Dispersionsformel:¹⁾

$$a^2 - n_0^2 = \alpha + \beta/\lambda^2 + \gamma/\lambda^4 + P \cdot F(\lambda),$$

in welcher die einzelnen Grössen die dort definirte Bedeutung haben.

Es wird ferner anstandslos gestattet sein, wie aus der Constitution der Formel einleuchtet, einen beliebigen Alkohol zu Grunde legen, der bequemerer Ausführung der Rechnung wegen etwa die von Hrn. Ketteler²⁾ ausführlich berechnete Alkoholcurve.

Tabelle II.

(v. Lang: „Concentr. Lösung“)

l. c. p. 374.

$\gamma = 0,$

$\beta = 0,000\ 80$

$\alpha = 0,007\ 42$

$P = 0,000\ 180$

Linien	a		δ
	beobacht.	berechn.	
A	1,3619 ³⁾	1,3619	0
a	1,3631	1,3631	0
B	1,3646	1,3644	+2
C	1,3661	1,3664	-3
D	—	—	—
E	[1,3627]	1,3625	[+2]
b	1,3637	1,3636	+1
F	1,3665	1,3664	+1
G	1,3715	1,3715	0
H	1,3754 ⁴⁾	1,3753	+1

Tabelle III.

(Sieben: „Concentr. Lösung“)

l. c. p. 35.

$\gamma = 0,000\ 385$

$\beta = -0,000\ 142\ 0$

$\alpha = 0,026\ 009$

$P = 0,000\ 444\ 2$

Linien	a		δ
	beobacht.	berechn.	
K_a	1,36955	1,36955	0
Li	1,37528	1,37544	-1,6
H_a	1,37763	1,37765	-0,2
—	—	—	—
H_β	1,36814	1,36819	-0,5
Sr _d	1,37145	1,37128	+1,7
H_γ	1,37504	1,37496	+0,8
R _b	1,37683	1,37692	-0,9

Wie man aus der Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Exponenten erkennt, lässt die Uebereinstimmung⁵⁾ nichts zu wünschen übrig.

1) Ketteler u. Pulfrich, l. c. p. 368.

2) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 502. 1881.

3) Mittel aus Reihe II (p. 373) und III (p. 374).

4) Der von v. Lang für H angegebene Werth 1,3758 scheint auf einem Rechenfehler zu beruhen, wenigstens leitet sich aus dem Winkel α ($18^\circ 55'$) obiger Exponent ab.

5) Die δ . der Tabelle III dürften andeuten, dass wegen der Kleinheit des brechenden Winkels die Beobachtungsfehler ziemlich beträchtlich waren.

7) Directer Vergleich der Concentrationen. Wenn ich im Folgenden nochmals eine Zusammenstellung der Concentrationen gebe, so fusse ich diesmal auf der von Ketteler und mir¹⁾ ausführlich nachgewiesenen strengen Proportionalität der Dispersionsconstante P mit der Concentration. Wir werden somit auch für die Lösungen von Kundt, Sieben und v. Lang selber die Zahlenwerthe P direct als Maass der Concentrationen ansehen können.

Tabelle IV.

Zusammenstellung der Concentrationen.

Nr.	Ketteler		Kundt		Sieben		v. Lang	
	P	C	P	C	P	C	P	C
1	0,001 128 0	60	—	—	—	—	—	—
2	0,000 674 2	36	—	—	—	—	—	—
3	—	—	0,000 553	30,3	—	—	—	—
4	—	—	—	—	0,000 444 2	25	—	—
5	0,000 419 1	24	—	—	—	—	—	—
6	0,000 224 7	12	—	—	—	—	—	—
7	—	—	0,000 186	10	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	0,000 180	9,6
9	0,000 053 8	3	—	—	—	—	—	—
10	0,000 016 7	1	—	—	—	—	—	—

Im grossen und ganzen stimmen die betreffenden Werthe dieser Tabelle mit den p. 344 verzeichneten gut überein.

Für die stärksten Lösungen der vier Beobachter ergeben sich der Reihe nach folgende Concentrationsverhältnisse:

(60) 36, 30,3, 25, 9,6,

sodass die letztere mehr als sechsmal schwächer ist als die von Hrn. v. Lang mit ihr identificirten ersteren. Betrachten wir diese als in einem gewissen vorübergehenden Zustande der Uebersättigung, so stimmen die drei weiteren nahezu „gesättigten“ leidlich überein. Da Hr. v. Lang ausdrücklich bemerkt, dass auch seine Cyaninlösung als gesättigt anzusehen ist, so ist und bleibt das (einzig) Unbegreifliche hier der geringe Gehalt von Farbstoff, welcher sich für seine Lösung herausgestellt hat.²⁾

1) Ketteler u. Pulfrich, l. c. p. 374.

2) Vgl. die oben unter 4 gemachten Bemerkungen.

8) Klarstellung des Begriffs „anomale Dispersion“. Ein Blick auf die graphische Darstellung unserer sechs Cyaninconcentrationen¹⁾ zeigt, dass für die Brechungsexponenten aller Curven ungefähr bei F eine angenäherte Gleichheit zu vermerken ist. Auch wurde bereits früher²⁾ aus der Constitution der Dispersionsformel auf einen constanten Durchschnittspunkt sämtlicher Refractionscurven ungefähr bei F geschlossen. Das Gleiche zeigt sich nach den Beobachtungen von Kundt und Sieben. Haben wir somit einerseits für F die geringste Aenderung der Exponenten zu vermerken, so weist andererseits der Brechungsexponent für C die stärkste Zunahme bei wachsender Concentration auf. Projicirt man nun die Distanzen $n_F - n_C$, die nach unseren Versuchen für die schwächeren Lösungen positiv, für die stärkeren aber negativ sind, von einem festen Punkte ab auf eine Gerade, so ist der Verlauf dieser Differenz bei zunehmender Concentration graphisch dargestellt.³⁾

Nach diesem Verhalten der Lösungen ist folglich das Zusammenfallen der Exponenten von C und F an einen bestimmten Grad der Concentration geknüpft.⁴⁾ Denkt man nun aber bei dem Worte „anomale Dispersion“ an zwei und nur an zwei einzelne, willkürlich aus der ganzen Scala herausgegriffene Farben, oder nicht vielmehr an den gesammten Verlauf der Refractionscurve? Es kommen also nicht bloss der Grad der Concentration, sondern auch die Wellenlängen in Betracht. Und unter diesem Gesichtspunkte muss man schon eine jede und wenn auch noch so geringe hyper-

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. Taf. IV Fig. 2. 1881.

2) Ketteler u. Pulfrich, l. c. p. 374.

3) Bedenkt man, dass mit den beiden Fraunhofer'schen Linien C und F die Spectrallinien H_α , resp. H_β des glühenden Wasserstoffgases zusammenfallen, so muss sich die besprochene Erscheinung mit diesen beiden Wasserstofflinien handgreiflich ausführen lassen; man hat natürlich zur Erhöhung der Beweiskraft darauf zu achten, dass die Strahlen stets in identischer Weise durch das Prisma hindurchgehen. In der That ist dieses Experiment mit dem angedeuteten Erfolge von Hrn. Sieben ausgeführt und wird demnächst im einzelnen beschrieben werden.

4) Diesem Zustande dürfte etwa die v. Lang'sche Lösung nahezu entsprechen.

bolische Biegung der Refractionscurve der Lösung aus der ursprünglichen fast geradlinigen Curve des Lösungsmittels¹⁾ als anomale Dispersion bezeichnen, wenn man nun einmal den durch den Gebrauch sanctionirten Namen beibehalten will. Schon Kundt²⁾ sagt unmittelbar nach dem oben citirten Satze von den breiartigen und filtrirten Lösungen: „Als anomale Dispersion ist aber nicht nur der Fall zu betrachten, wo die Anomalie so weit geht, dass das blaue Licht weniger gebrochen wird als das rothe, sondern wenn nur überhaupt ein Strahl von kürzerer Wellenlänge stärker³⁾ gebrochen wird als ein solcher von längerer“. Durch die theoretischen Ausführungen der letzten Jahre haben alle diese Erscheinungen den Charakter des „Anomalen“ verloren und ihre endgültige Erklärung in der bei sämtlichen Medien vorkommenden Absorption gefunden. Die sogenannten transparenten Medien bilden nur einen ideellen Grenzfall.

9) Schlussbemerkungen. Hiermit betrachte ich die Ausführungen des Hrn. v. Lang als widerlegt. Die Inangriffnahme direct vergleichender, nach beiden Methoden vorzunehmender Messungen an einer und derselben Lösung halte ich freilich für sehr wünschenswerth und unterschätze keineswegs deren Nützlichkeit zum Zwecke einer Abwehr. Aber andererseits ist man erst dann, wenn sich bei zunehmender Concentration wirklich nachweisbare, principielle Differenzen herausstellen sollten, berechtigt, der einen oder anderen Methode den Vorwurf der Mangelhaftigkeit zu machen.

Bonn, März 1882.

1) Vgl. die Wied. Ann. 12. Taf. IV Fig. 1 1881 entworfene Zeichnung für die Refractionscurve einer schwach concentrirten Chlorophylllösung.

2) Kundt, Pogg. Ann. 143. p. 260. 1871.

3) Soll natürlich heissen: weniger stark.

IX. *Versuche über Farbenmischungen;* *von Rudolf Schelske.*

Prof. Helmholtz hat einen Apparat ersonnen, welcher gestattet, zwei benachbarte Farbenfelder auf ihr gleiches oder ungleiches Aussehen zu untersuchen, deren jedes durch einfaches Licht oder durch die Mischung zweier einfacher Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge hervorgebracht wird. Derselbe war auf der Berliner Gewerbeausstellung im Jahre 1879 von den Mechanikern Schmidt und Haensch ausgestellt und ist von Dr. W. Giese in dem „Bericht über die wissenschaftlichen Instrumente auf der Berliner Gewerbeausstellung im Jahre 1879“ (Berlin, 1880 bei Julius Springer) beschrieben worden,

Ein grosses gleichseitiges Prisma (P) ist mit verticaler Axe in der Mitte eines starken runden Metalltisches von circa acht Zoll Durchmesser befestigt. An dem Rande dieses Tisches sind drei Collimatorrohre mit ihrem einen Ende so durch Zwingen mit demselben verbunden, dass sie durch verstellbare Schrauben an jenem hin- und hergeschoben werden können. Die Rohre selbst überragen mit dem grössten Theil ihrer Länge den Rand des Tisches. Das erste, das Beobachtungsrohr, ist gerade auf die vordere Kante des Prismas P gerichtet, sodass diese die Convexlinse von zehn Zoll Brennweite, welche dies Ende des Rohres schliesst, vertical halbirt. Den Abschluss des vorderen, dem Untersucher zugekehrten Endes dieses Rohrs bildet eine beliebig zu verengernde Spalte. Das Rohr selbst kann durch einen Trieb verlängert oder verkürzt werden.

Die beiden anderen Collimatorrohre sind einander gleich construirt und ihre Richtungen solche, dass die Axen stumpfe Winkel mit der Ebene des Prismas P machen, die jener oben genannten Kante gegenüber liegt. Jedes derselben setzt sich, vom Objectivende beginnend, zusammen aus einem Apparate, der aus einer Linse von circa zwei Zoll Brennweite, einem Nicol und einer Spalte besteht, dann aus einem doppeltbrechenden Prisma, das durch einen Trieb innerhalb

des geschlitzten Rohres vor- und rückwärts bewegt werden kann, und dessen brechende Kante jener des Prismas P parallel ist, und endlich aus einer Linse von zehn Zoll Brennweite, die das Ende des Rohres gegen das Prisma P hin abschliesst.

Fällt parallelstrahliges Licht durch die vordere Linse und das Nicol auf den Spalt, so wird durch das Licht, das von diesem ausgeht, auf das bewegliche doppeltbrechende Prisma im Rohre trifft, ein ordentliches und ein ausserordentliches Bild von jenem entstehen. Diesen Spaltbildern entsprechen im Focus des Beobachtungsrohres zwei gesonderte Spectren, deren Entfernung voneinander abhängt von der Entfernung des Spaltes vom doppeltbrechenden Prisma im Collimatorrohre. Man kann daher durch Verschiebung dieses Prismas beliebige zwei Farben der beiden Spectren zur Deckung bringen. Die Orte derselben lassen sich leicht wiederfinden, wenn man eine Tabelle über die Stellung des doppeltbrechenden Prismas, dessen Entfernung vom Spalt an einer aussen angebrachten Scala ablesbar ist, ein für alle mal angefertigt hat.

Sieht der Beobachter durch den hinlänglich verengerten Spalt des vorderen Endes des Beobachtungsrohres nach dem Prisma P , so erblickt er, falls durch beide Collimatorrohre Licht einfällt, zwei ovale farbige Felder, die sich unmittelbar in einer senkrechten geraden Linie berühren. Diese letztere wird durch die nach vorn gerichtete senkrechte Kante des Prismas P gebildet.

Die Lage der Felder hat den umgekehrten Sinn, wie die Lage der Rohre d. h. das links von der senkrechten Trennungslinie liegende Feld entspricht dem rechts hin gerichteten Collimatorrohre, das rechts davon liegende dem links hin gerichteten. Schliesst man die Oeffnung eines Collimatorrohres mit einem Schirm gegen das einfallende Licht, so verschwindet das farbige Feld der entgegengesetzten Seite.

Das am objectiven Ende je der beiden gleichen Rohre angebrachte Nicol lässt sich durch eine äussere Handhabe um einen rechten Winkel drehen. Ein Zeiger, der mit der

Hülse des Nicols fest verbunden ist und auf einem graduirten Kreisbogen läuft, gestattet, zu bestimmen, um wieviel Grade die Drehung ausgeführt ist. Ist dieser Zeiger auf 0 gestellt, so erscheint dem Beobachter das Feld in der Farbe des homogenen ordentlichen Strahls, während der ausserordentliche ausgelöscht ist; ist er auf 90° gestellt, erscheint dasselbe in der des homogenen ausserordentlichen Strahls, während der ordentliche ausgelöscht ist; in allen Zwischenlagen in der Mischfarbe beider. Die Helligkeit jeder der beiden einfachen Farben nimmt bei der Drehung von 0 bis 90° proportional den Quadraten des Sinus, beziehlich des Cosinus des Drehungswinkels zu, sodass die Summe der Helligkeiten beider stets gleich 1 zu setzen ist.

Hierdurch ist der Beobachter in den Stand gesetzt, zwei Nachbarfelder aus Mischfarben hervorzubringen, deren Zusammensetzung er nach der Lichtstärke durch die Spaltbreite am Nicol, den Elementen der Mischfarbe durch die Stellung des doppeltbrechenden Prismas im Collimatorrohre und den relativen Mengen dieser Elemente durch die Stellung des Nicols bestimmen kann, während sich die Untersuchung der Empfindungen, welche durch die Nachbarfelder ausgelöst werden, auf das Urtheil über das Gleich und Ungleich derselben beschränkt.

Bei der Anstellung der Versuche warf ein Heliostat Sonnenlicht durch ein Linsensystem und ein planparalleles mattes Glas parallelstrahlig auf zwei in einem Winkel gegen einander geneigte verticale Silberspiegel. Dieselben waren auf einem freien, beweglichen Tischchen in der Höhe der Ebene der Axen der Collimatorrohre so befestigt, dass sie um ihre verticale Axe gedreht werden konnten, um ihren Neigungswinkel gegen einander verändern zu können. Jeder derselben reflectirte das Licht in entgegengesetzter Richtung zu je einem anderen verticalen Silberspiegel, der so gestellt werden konnte, dass er jenes Licht in das zugehörige Collimatorrohr parallel mit dessen Axe leitete, um es weiter, durch die beschriebenen Systeme zerlegt, als farbiges Feld dem Auge des Beobachters zuzuführen.

Bei Benutzung des Lichtes der Petroleumflamme stand

vor dem Objectivende jedes der beiden gleichen Collimatorrohre eine von zwei möglichst gleichen Lampen, deren Licht, durch Linsensysteme parallelstrahlig gemacht, in der Richtung der Axe in die Rohre geleitet wurde.

Zur Bestimmung der Wellenlänge des homogenen Lichtes, das die Felder bildete, diente ein sehr feines Glasgitter, das vor dem Spalt des Beobachtungsrohrs in der deutlichen Sehweite des Beobachters fest aufgestellt war. An demselben wurde die Entfernung der ersten beiden gleichfarbigen Lichtlinien, die der mittleren Linie des Spaltes beiderseits zunächst liegen, gemessen. Diese Entfernung ist bekanntlich proportional der Wellenlänge des entsprechenden homogenen Lichtstrahls. Kennt man also die Wellenlänge eines bestimmten homogenen Strahls und die dazu gehörige Entfernung jener eben definirten Lichtlinien, so kann man mittelst jener Proportionalität die unbekannte Wellenlänge eines anderen homogenen Strahls aus der messbaren Entfernung der Lichtlinien berechnen, welche von diesem Strahl durch das Gitter entworfen werden.

Für eine solche Bestimmung eignete sich wegen der leichten Auffindbarkeit und Helligkeit sehr gut das Gelb der Linie *D* der Natronflamme. Für dieselbe ist die Entfernung der zugehörigen Lichtlinien am Gitter 13,6 mm, der somit die Wellenlänge von 0,0005888 mm entspricht. Für andere Farben ist jener Werth ein anderer, ein grösserer für die gegen das Roth, ein kleinerer für die gegen das Violett hin. Hiernach lässt sich also die Tabelle für alle zusammengehörigen Werthe der gemessenen Entfernung und der entsprechenden Wellenlänge herstellen.

Es handelt sich bei diesen Untersuchungen ausserdem um Helligkeitsvergleiche zwischen den durch beide Collimatorrohre producirtten Feldern. Diese Helligkeiten hängen ab von der Breite der Spalten an den Objectivenden der Rohre und sind diesen proportional. Sind die Spalten also gleich breit, so sind die Helligkeiten gleich. Es wurden daher für die Untersuchungen, für welche gleiche Helligkeit erforderlich war, die Spalten vorher gleich breit eingestellt. Mussten dagegen die Helligkeiten verändert werden, um die Empfin-

dungen der zu vergleichenden Felder gleich erscheinen zu lassen, so wurde die dafür erforderte Aenderung der Spaltbreite nach jeder Beobachtung gemessen.

Wenn aus zwei einfachen Farben des Sonnenspectrums ein Weiss gemischt wird, dessen Ton und Helligkeit man als Maass festsetzt, so gelingt es, aus mehreren anderen Farbenpaaren bei gleicher Lichtstärke auch Weiss zu mischen, das jenem Maass-Weiss völlig gleich ist. Alle diese Weiss verschiedener Elemente sind somit unter einander gleich. In den folgenden Beobachtungen, die zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten gemacht sind, besteht das Maass-Weiss bei einer Spaltenbreite von 1 mm aus:

30,5° Gelb 0,000 5627 + 59,5° Blau 0,000 4545.

Gerade dieses Weiss empfiehlt sich für die Vergleichung mit anderen Empfindungen Weiss, weil wir gegen sehr geringe Schwankungen in dem Verhältniss der Elemente bei diesem besonders empfindlich sind. Das Urtheil ist hierbei sehr geringen Schwankungen über die Empfindungen „rein weiss“ „gelblich weiss“ und „bläulich weiss“ unterworfen. Dieses Weiss wurde in dem Collimatorrohr zusammengesetzt, die anderen in dem zweiten jenem sehr ähnlichen. Wir dürfen also als völlig gleich oder äquivalent genauer nur die Weiss bezeichnen, die in ein und demselben Rohr zusammengesetzt sind, und darum ist das Weiss aus Gelb und Blau auch in diesem letzteren Rohre bestimmt. Auch in diesem Rohre war die Spaltbreite 1 mm.

Ich gebe das Mittel aus den Beobachtungen als die Werthe für die Aequivalente und theile dann jene einzeln mit. Die Schwankungen in diesen geben ein Bild von den Urtheilsschwankungen und den Grenzen der genauen Messbarkeit derselben. Die Nullen vor den Zahlen der Wellenlänge lasse ich fort, sodass die Zahlen als Zehnmillionstel Millimeter zu verstehen sind.

23,30° Roth 6453 + 66,70° Grünblau 4953

21,94° Orange 5979 + 68,06° Blaugrün 4861

27,62° Gelb 5668 + 62,37° Blau 4515.

Die Einzelbeobachtungen, welche diese Mittel ergeben, sind folgende.

Sonnenlicht, Spaltbreite beiderseits 1 mm.

Weiss = 30,5° Gelb 5627 + 59,5° Blau 4545 =			
22,5° Roth	6494 + 67,5°	Grünblau	4870
23,0° Roth	6277 + 67,0°	Grünblau	4979
25,0° Roth	6386 + 65,0°	Grünblau	4979
24,0° Roth	6494 + 66,0°	Grünblau	4870
22,0° Roth	6494 + 68,0°	Grünblau	5087
24,0° Roth	6494 + 66,0°	Grünblau	4913
23,0° Roth	6494 + 67,0°	Grünblau	4891
23,0° Roth	6494 + 67,0°	Grünblau	4891
<hr/>			
Mittel: 23,3° Roth	6453 + 66,7°	Grünblau	4953.
<hr/>			
23,0° Orange	6061 + 67,0°	Blaugrün	4979
22,5° Orange	6061 + 67,5°	Blaugrün	4754
22,5° Orange	6061 + 67,5°	Blaugrün	4848
21,5° Orange	5844 + 68,5°	Blaugrün	4870
22,0° Orange	5844 + 68,0°	Blaugrün	4870
22,0° Orange	5844 + 68,0°	Blaugrün	4870
21,0° Orange	6061 + 69,0°	Blaugrün	4870
21,0° Orange	6061 + 69,0°	Blaugrün	4826
<hr/>			
Mittel: 21,94° Orange	5979 + 68,06°	Blaugrün	4861.
<hr/>			
28,5° Gelb	5736 + 61,5°	Blau	4437
27,5° Gelb	5520 + 62,5°	Blau	4754
28,0° Gelb	5844 + 62,0°	Blau	4754
28,5° Gelb	5627 + 61,5°	Blau	4754
26,5° Gelb	5520 + 64,0°	Indig	4329
26,5° Gelb	5736 + 63,5°	Indig	4329
27,0° Gelb	5736 + 63,0°	Indig	4329
29,0° Gelb	5627 + 61,0°	Blau	4437
<hr/>			
Mittel: 27,62° Gelb	5668 + 62,37°	Blau	4515.

Es ist mir nicht gelungen, ein mit jenen völlig gleiches Weiss für eine Mischung einer Spectralfarbe mit Violett zu finden, mochte ich die Spalte des einen Rohres bis auf einen halben Millimeter verengern oder die des anderen bis auf

zwei Millimeter erweitern. Das Weiss, welches Violett als ein Element enthielt, erschien mir in den genannten Grenzen stets grau gegen das als Vergleich gewählte Weiss. Es war wie ein beschattetes gegen ein unbeschattetes, das aber ebenfalls nicht die leiseste Andeutung seiner beiden Elemente erkennen liess. Ein solches Weiss ist folgendes.

15,5° Gelb	5736 + 74,5°	Violett	4113
16,0° Gelb	5736 + 74,0°	Violett	4113
18,0° Gelb	5736 + 72,0°	Violett	4220
15,5° Gelb	5844 + 74,5°	Violett	4113
16,5° Gelb	5736 + 73,5°	Violett	4113
19,0° Gelb	5627 + 71,0°	Violett	4220
15,0° Gelb	5736 + 75,0°	Violett	4113
14,5° Gelb	5736 + 75,0°	Violett	4113
<hr/>			
Mittel: 16,25° Gelb	5735 + 73,7°	Violett	4139.

Diese Zalen gelten für die Spaltweite von 1 mm.

Die äquivalenten Werthe von Weiss, wie sie oben mitgetheilt sind, gelten nur für die Empfindung des directen Sehens, keiner gilt völlig für das indirecte, mag man das einzelne Feld betrachten, während das andere abgeblendet wird, oder beide gleichzeitig.

1. Stellt man zwei Felder von verschieden gemischtem, gleichem Weiss neben einander und betrachtet den rechten oder linken, den oberen oder unteren Rand des Doppel- resp. einfachen Feldes, so ergibt sich für:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 22^\circ \text{ Roth } 6494 + 68^\circ \text{ Grünblau } 5087 \\ \text{b) } 30,5^\circ \text{ Gelb } 5627 + 59,5^\circ \text{ Blau } 4545 \end{array} \right\} = \text{Weiss}$$

zusammen indirect gesehen, dass jenes (a) weisslich grün, dieses (b) weisslich rosa erscheint, und dass, wenn ein oder das andere Feld abgeblendet wird, sich diese Empfindungen nicht ändern: auch dann erscheint jenes (a) grün, dieses (b) röthlich.

2. Die Felder bestehen aus:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 22,5^\circ \text{ Orange } 6061 + 67,5^\circ \text{ Blaugrün } 4848 \\ \text{b) } 30,5^\circ \text{ Gelb } 5627 + 59,5^\circ \text{ Blau } 4545 \end{array} \right\} = \text{Weiss.}$$

Beide Felder zugleich oder jedes bei Abblendung des anderen allein betrachtet, erscheinen, jenes (a) weisslich grün, dieses (b) weisslich rosa, also ebenso wie die beiden der vorigen Anordnung.

3. Die Felder bestehen aus:

- | | |
|----------------------------------------|------------|
| a) 26,5° Gelb 5736 + 63,5° Indigo 4329 | } = Weiss. |
| b) 30,5° Gelb 5627 + 39,5° Blau 4545 | |

Beide zusammen indirect betrachtet zeigen, jenes ein weissliches Rosa, dieses verändert seine Farbe nicht oder wird ein wenig gelblicher. Das Urtheil bleibt im Zweifel. Allein indirect gesehen, wird das erstere als rosa, das zweite als schwach röthlich empfunden.

Somit erscheint im indirecten Sehen das Weiss, das vorwiegend Blau neben Gelb enthält, rosa, dasjenige, das vorwiegend Grünblau und Blaugrün neben Roth und Orange enthält, grün.

Wir werden uns daher unter gewöhnlichen Verhältnissen, in denen der Blick nicht nur fixirt, sondern über die Gegenstände hinschweifend, diese bald direct, bald indirect sieht, nicht bewusst werden, dass in dem speciellen Falle der Fixation gleiche Empfindungen (weiss) durch jene Combinationen verschiedener Elemente ausgelöst werden.

Nicht ganz so gestaltet sich die Zusammensetzung des Weiss bei lichtschwächerer und weniger constanter Quelle, als es das directe Sonnenlicht ist. Bei der Petroleumflamme sind weder die Mengen, noch die Arten der Lichtstrahlen, welche die Empfindung Weiss oder Grau erregen, in so eng definirbare Grenzen eingeschlossen, wie dort. Es gelingt auch hier, dasselbe Weiss aus je zwei Strahlenpaaren verschiedener Wellenlänge herzustellen, doch ist es mir nicht gelungen, ein drittes Paar dazu zu finden, das nahezu gleiche Helligkeit hätte.

Andererseits aber ist auch hier eine andere Empfindung, als das indifferente Grau bis auf jede Spur beseitigt. Beim Vergleiche von zwei Mischungen sind Farbennuancen leichter zu erfassen, als wenn das Urtheil nur ein Feld aus zwei Elementen gemischt vor sich hat: um so mehr würden sich leise Abweichungen im Ton bemerkbar machen.

Es ist unter den folgenden Gleichungen jede für sich richtig in Bezug auf Ton und Helligkeit, nicht aber haben die Reihen unter einander die Beziehungen der Gleichwerthigkeit, wie die beim Sonnenlicht gefundenen drei, welche dem Maass-Weiss gleichen. Bei gleichen Lichtstärken in beiden Collimatorrohren ist hier im allgemeinen gar kein gleiches Weiss zu erlangen. Es mussten daher die Spaltbreiten variirt werden. Dieselben wurden nach jedem Versuch gemessen und sind die in den Klammern eingeschlossenen Zahlen vor jeder Seite der Gleichungen. Sie bedeuten Millimeter.

Erste Reihe.

(0,5)	16°	Orange	6277 + 74°	Grünblau	4979	
= (0,5)	33,75°	Roth	6474 + 56,25°	Grünblau	5191	= Weiss
(1,0)	14,75°	Gelb	5627 + 75,25°	Blaugrün	4870	
= (2,5)	47,00°	Roth	6710 + 43°	grünl. Blau	5123	= Weiss
(0,5)	20,00°	Gelbgrün	5573 + 70,00°	Violett	4666	
= (2,25)	29,50°	Roth	6870 + 60,5°	Grünblau	5191	= Weiss
(1,25)	28°	Orange	6061 + 62°	Cyanblau	4929	
= (2,5)	26,5°	röthl. Orange	6494 + 63,5°	bläul. Grün	5191	= Weiss
(0,5)	11°	Orange	6061 + 79°	Grünblau	5087	
= (1,5)	11,5°	Gelbgrün	5411 + 78,5°	Indig	4437	= Weiss.

Zweite Reihe.

(1,5)	24°	Orange	6004 + 66°	Grünblau	5123	
= (1,75)	34°	Roth	6870 + 56°	Gelbgrün	5627	= Weiss
(1)	28°	Gelb	5800 + 62°	Grünblau	5087	
= (1,75)	48°	Roth	6602 + 42°	Gelbgrün	5520	= Weiss
(1,75)	26°	Gelb	5888 + 64°	Cyanblau	4979	
= (2,5)	28°	Orange	6061 + 62°	Grünblau	5191	= Weiss
(1,25)	28°	Gelb	5844 + 62°	Indig	4754	
= (2)	42°	Roth	6546 + 48°	Grüngelb	5411	= Weiss
(1,25)	13°	Gelbgrün	5627 + 77°	Violett	4329	
= (2)	19°	Orange	6061 + 71°	Grünblau	5087	= Weiss.

Was nun die Gleichungen zwischen Combinationen zweier einfacher Farbenpaare betrifft, für welche nicht die Bedingung, weiss zu erscheinen, gestellt wird, so gelingt es, eine Anzahl solcher Doppelpaare zu finden, die einer Spectralfarbe gleichen und somit auch unter einander gleich sind. Um zu diesem Ziel zu kommen, muss man jedoch ziemlich benachbarte Spectralfarben als Elemente der Mischungen wählen, und auch dann können wir aus zweien solcher Farben-

paare kein Roth, kein Violett und kein gleiches Grün mischen. Wohl die anderen Farben, also auf der einen Seite vom Grün die Reihe vom Orange bis Grüngelb, auf der anderen vom Grünblau bis Indigo. So bestehen beispielsweise bei gleicher Lichtstärke die Gleichungen für:

$$\begin{aligned} \text{Orange } 5952 &= 51^\circ \text{ Roth } 6220 + 39^\circ \text{ grünl. Gelb } 5627 \\ &= 44^\circ \text{ Orange } 6169 + 46^\circ \text{ Gelbgrün } 5922 \end{aligned}$$

oder für:

$$\begin{aligned} \text{Gelb } 5671 &= 14^\circ \text{ Orange } 6169 + 76^\circ \text{ Gelbgrün } 5627 \\ &= 44^\circ \text{ Gelb } 5844 + 46^\circ \text{ Grün } 5411. \end{aligned}$$

Sucht man dagegen zwei gleiche Mischungen herzustellen, deren Elemente möglichst weit im Spectrum von einander entfernt liegen, so ist es nicht die Empfindung einer einfachen Spectralfarbe, die aus jenen Combinationen hervorgeht, sondern, für die fernsten, die mir aufzufinden gelang, ein dunkles Rosa, das gar nicht im Spectrum sein Analogon hat, oder die Mischfarben sind bedeutend weisslicher, als die entsprechende Spectralfarbe, und zwar weissliches Blau und weissliches Orange.

Die Lichtquellen waren auch hier Sonnenlicht und die Flammen der Petroleumlampen. Trotz der Verschiedenheit der Helligkeiten dieser Quellen gelangt man im ganzen zu gleichen Resultaten. Die Zahlen in Klammern bedeuten auch hier die Breiten der Spalten in Millimetern, die den Lichtstärken, welche verglichen wurden, proportional sind.

Mischungen bei directem Sonnenlicht:

(0,6)	7°	Gelbgrün	5411 + 83°	Blau	4754
= (0,6)	19,5°	Roth	7145 + 70,5°	Blau	4870 = Blau
(1,25)	22°	Orange	6169 + 68°	Indig	4329
= (0,5)	67	Roth gegen Or.	6277 + 23°	Blau	4545 = dunkl. Rosa
(0,6)	22°	Roth	6494 + 68°	Grün	5087
= (0,6)	25	Roth gegen Or.	6277 + 65	Indig	4437 = Orange.

Mischungen bei Petroleumflammen:

(0,5)	19,5°	Roth	7359 + 70,5°	Cyanblau	4754
= (2)	9,5°	Gelbgrün	5191 + 80,0°	Indig	4545 = Blau
(1,4)	36°	Roth	6978 + 54°	Indig	4372
= (1,25)	18°	Orange	6329 + 72°	Cyanblau	4588 = dunkl. Rosa
(1,0)	77°	Roth	6494 + 23°	Grün	5087
= (1,25)	54,5°	Orange	6329 + 35,5°	Violett	4329 = Orange.

X. Ein Beweis des Talbot'schen Satzes und Bemerkungen zu einigen aus demselben gezogenen Folgerungen; von Dr. F. Boas.

Der Talbot'sche Satz spricht bekanntlich aus, dass, wenn eine Stelle der Netzhaut von periodisch veränderlichem und regelmässig in derselben Weise wiederkehrendem Lichte getroffen wird, und die Dauer der Periode hinreichend kurz ist, ein continuirlicher Eindruck entsteht, der dem gleich ist, welcher entstehen würde, wenn das während einer Periode eintreffende Licht gleichmässig über die ganze Dauer der Periode vertheilt würde.¹⁾ Bislang ist dieses Gesetz nur experimentell für mittelstarke Intensitäten und bei Verhältnissen der Dauer des Lichtreizes zu der der ganzen Periode, die sich durch kleine Zahlen ausdrücken lassen, bewiesen. Trotzdem sind gerade aus Grenzwerten Folgerungen gezogen worden, welche demnach als nicht ganz genügend begründet betrachtet werden müssen.

Im Folgenden will ich einen Beweis des Talbot'schen Satzes geben, welcher diese Zweifel beseitigen wird. Derselbe stützt sich auf die Thatsache des An- und Abklingens der Lichtempfindung.

Es sei ein Lichtreiz von bestimmter Dauer und Intensität gegeben, welcher, in einer Periode T wiederkehrend, die gleiche Stelle der Netzhaut reizt. Die Curve, welche das An- und Abklingen der Lichtempfindung darstellt, sei durch die Function der Zeit $f(t)$ ausgedrückt. Der Werth, für welchen $f(t)$ gleich 0 wird, sei τ . Die Werthe $f(t)$ sind die Reizwerthe, welche die zur Zeit t herrschende Empfindung hervorrufen würden. Daher ist es nach dem Fechner'schen Gesetze erlaubt, wenn zwei oder mehr derartige Werthe eine Stelle der Netzhaut treffen, dieselben, um die Resultirende zu erhalten, einfach zu addiren. Nicht erlaubt würde dieses sein, wenn die Curve die Empfindungswerthe selbst darstellte. Wenn T grösser ist als τ , so muss offenbar abwechselnd Helligkeit und Dunkelheit eintreten. Anders, wenn τ grösser

1) Helmholtz, Physiologische Optik, p. 339.

wird als T . Alsdann beginnen die Einzelempfindungen sich zu überdecken, und vollkommene Dunkelheit wird nicht mehr empfunden. Die Resultirende $F(t)$ erhält den Werth:

$$F(t) = f(t) + f(t - T) + f(t - 2T) \dots + f(t - nT),$$

wo n diejenige ganze Zahl ist, welche angibt, wie oft T in t aufgeht.

$$nT < t < \overline{n+1}T.$$

Von diesen Summanden werden alle die den Werth 0 erhalten, in denen die Variable grösser ist als τ . Man sieht sofort, dass die Function $F(t)$ eine periodische ist, da sie, wenn die Variable t um T wächst, wieder den gleichen Werth annimmt. Man betrachte nun die Werthe innerhalb einer Periode. Die Schwankungen innerhalb derselben werden um so kleiner, je kürzer die Dauer der Periode ist, und die Erfahrung lehrt, dass die Schwankungen bei hinreichend kurzer Dauer der Periode für die Empfindung unmerkbar werden. Man kann daher für den jeweiligen Werth von $F(t)$ seinen Mittelwerth setzen. Dieser ist in der Periode nT bis $\overline{n+1}T$:

$$M = \frac{1}{T} \int_{nT}^{\overline{n+1}T} [f(t) + f(t - T) \dots + f(t - nT)] dt.$$

Es sei:

$$\int f(t) dt = \Phi(t).$$

$$M = \frac{1}{T} [\Phi(\overline{n+1}T) - \Phi(nT) + \Phi(nT) - \Phi(\overline{n-1}T) \dots + \Phi(T) - \Phi(0)].$$

Von diesem Aggregate heben sich alle mittleren Glieder gegenseitig auf, sodass übrig bleibt:

$$M = \frac{1}{T} [\Phi(\overline{n+1}T) - \Phi(0)].$$

Aus der Form der Function $f(t)$ folgt, dass:

$$\Phi(0) = 0 \quad \text{und} \quad \Phi(\overline{n+1}T) = \Phi(\tau),$$

da $f(t)$, wenn $t > \tau$, immer 0 ist. Es ist also:

$$M = \frac{\Phi(\tau)}{T}.$$

Um aus dieser Formel den Talbot'schen Satz in seiner oben ausgesprochenen Form zu erhalten, verfährt man folgendermassen. Es seien zwei verschiedenartige Perioden gegeben, die aber beide den gleichen Lichtreiz und damit auch die gleiche Empfindungscurve enthalten. Die erste Periode sei derart, dass auf einen Lichtreiz sofort der neue folge; ihre Dauer sei a . Bei der zweiten liege noch eine Zeit t zwischen dem Aufhören des ersten Reizes und dem Ende der Periode. Die Function $\Phi(r)$ ist in beiden Fällen dieselbe, da der wirkende Reiz derselbe ist:

$$M_1 : M_2 = \frac{\Phi(r)}{a} : \frac{\Phi(r)}{a+t} = a+t : a,$$

d. h. die empfundenen Intensitäten verhalten sich wie die Dauer der ganzen Periode zu der des Reizes. Bisher ist der Satz nur für Perioden bewiesen, in denen der gleiche Reiz wirkt. Der Beweis lässt sich indess auch mit Leichtigkeit auf den Satz in voller Allgemeinheit ausdehnen. Die erste Periode, welche den Werth M_1 lieferte, ist nämlich, wie sofort erhellt, nichts anderes, als die continuirliche Wirkung des betreffenden Reizes, der nur willkürlich in Perioden zerlegt ist, die gleich lange dauern, wie die intermittirenden Reize. Um die Vergleichung zweier verschieden periodischer Lichtreize, deren Empfindungscurven verschieden sind, anzuführen, ist es daher nur nöthig, die zugehörigen constanten Reize als Zwischenglieder zu benutzen. Die Intensitäten derselben seien J und J_1 :

$$\begin{aligned} J &= \frac{\Phi(r)}{a}; & J_1 &= \frac{\Phi_1(r_1)}{a_1}; \\ M &= \frac{\Phi(r)}{a+t} = \frac{Ja}{a+t}; & N &= \frac{\Phi_1(r_1)}{a_1+t_1} = \frac{J_1a_1}{a_1+t_1}; \\ M:N &= J \frac{a_1+t_1}{a_1} : J_1 \frac{a+t}{a}. \end{aligned}$$

Wenn $J = J_1$ ist, so ist:

$$M:N = 1 + \frac{t_1}{a_1} : 1 + \frac{t}{a},$$

d. h. die Intensitäten sind gleich, wenn das Verhältniss der Dauer des Reizes zur Dauer der Periode gleich bleibt. Hierdurch ist der Talbot'sche Satz vollständig bewiesen.

Daher sind auch die von Helmholtz auf die Unge-
nauigkeit des Fechner'schen Gesetzes an der unteren Grenze
gemachten Folgerungen¹⁾ richtig. Zu bestreiten sind dage-
gen die von Fick²⁾ gemachten Schlüsse. Dieser will aus
dem besprochenen Satze die Gestalt der Curve des An- und
Abklingens berechnen. Aus dem Umstande, dass hier ein
Beweis des Satzes ohne jede Voraussetzung über die Gestalt
der Curve gegeben ist, erhellt sofort die Unmöglichkeit
dieser Berechnung, und in der That beruht dieselbe auf
einem Irrthum. Der Fick'sche Beweis bezieht sich näm-
lich gar nicht auf die einfache Erregungcurve, sondern auf
die durch Summation der Erregungswerthe entstandene
periodische Curve, für welche die von ihm aufgestellten Be-
ziehungen allerdings gelten. Die Quelle des Irrthums ist
wohl darin zu suchen, dass Fick übersieht, dass die Art
des Anwachsens und Abnehmens der Curve auch bei gleichen
Empfindungsgrössen abhängig ist von der Art, auf welche
dieser Werth erreicht wird. Der einzig erlaubte Rückschluss
ist der auf die Mittelwerthe der Empfindungscurven, von
denen sich aussagen lässt, dass sie bei gleicher Intensität
des Lichtes proportional sein müssen der Dauer der Reiz-
wirkung und bei verschiedener Intensität, aber gleicher Reiz-
dauer der Grösse der Intensität.

Kiel, August 1881.

**XI. *Ueber den Ersatz eines centrirten Systems
brechender Kugelflächen durch eine einzige dieser
Art; von F. Kessler.***

Die Punkte auf der Axe eines centrirten Systems bre-
chender Kugelflächen, in denen Object und Bild zusammen-
treffen, die zuerst von J. B. Listing³⁾ nach mehreren ihrer

1) Helmholtz, Physiologische Optik. p. 314 ff.

2) Hermann, Handbuch der Physiologie. 3. Th. I. p. 216 ff.

3) J. B. Listing, Pogg. Ann. 129. p. 466. 1866.

Eigenschaften erforscht und „Symptosen“ genannt worden sind, besitzen ausserdem noch eine meines Wissens nirgends klar hervorgehobene Bedeutung. Sie bilden nämlich zusammen Scheitelpunkt und Mittelpunkt einer hypothetischen Kugelfläche — eigentlich von zwei solchen, deren jede nach Belieben genommen werden darf — die, wenn man den beiden durch sie getrennten Medien ein gewisses Brechungsverhältniss zuschreibt, das ganze System bezüglich der auf der Axe liegenden Conjuncte zu ersetzen vermag. Eine solche Fläche, die also in den Fällen, wo Symptosen vorhanden sind, in der angegebenen Beziehung dem ursprünglichen System aequivalent ist, will ich „Ersatzfläche“ nennen.

Auf das Bestehen einer Ersatzfläche wurde ich zuerst aufmerksam, als ich mir die Aufgabe stellte, eine convex-concave Linse, die einem auf kurze Entfernung eingestellten Galilei'schen Fernrohr aequivalent sei, graphisch zu entwerfen. Die Linse sollte ein etwa in deutlicher Sehweite befindliches Object ebendasselbst vergrössert abbilden. Es fand sich, dass eine Linse von dem Brechungsverhältniss $n = 1,5$ den beiden Krümmungsradien $r_1 = 18$ und $r_2 = 7,5$, und von der Dicke $d = 42$ mm den gestellten Bedingungen mit einer Vergrösserung $v = 10/3$ entsprach, wenn das Object 240 mm von der Ocularfläche abstand. In einem zweiten Punkte, 6 mm vor der Ocularfläche im Inneren der Linse, coincidirte das Bild mit einem (virtuellen) Object zum zweiten mal unter einer Vergrösserung von $3/10$. (Die Reciprocität beider Vergrösserungen hat bereits Listing als Gesetz nachgewiesen.) Indem ich sodann für drei Conjunctpaare, deren gerade bei dieser Linse viele in ganzzahligen Abständen von den Flächen vorkommen, diejenige sphärische Ersatzfläche berechnete, welche die drei angenommenen Conjunctpaare wiedergab, fand sich Folgendes:

- 1) Die Fläche hatte ihren Scheitelpunkt in dem einen, ihren Mittelpunkt in dem anderen Coincidenzpunkte.
- 2) Sie gab auch alle anderen vorliegenden Conjunctpaare in identischen Entfernungen wieder.

3) Das Brechungsverhältniss der beiden durch die Fläche getrennten Mittel war $v = 100/9$, resp. $v_1 = 9/100$, also gleich

dem Quadrat der Vergrößerung der ursprünglichen Linse in den Coincidenzpunkten.

4) Die Vergrößerung der Ersatzfläche für alle vorliegenden Coniunctpaare stand in einem constanten Verhältniss $\beta = 10/3$, resp. $\beta_1 = 3/10$ zur Vergrößerung der ursprünglichen Linse.

5) Dieses Verhältniss war selbst gleich der ursprünglichen Vergrößerung in den Coincidenzpunkten.

Ganz analoge Resultate ergaben sich bei der Berechnung anderer derartiger Systeme, z. B. einer convex-concaven Linse mit $n = 1,5$, $r_1 = 26$, $r_2 = 20$, $d = 32$, wo die Coincidenzpunkte in 240 und $2^2/7$ mm. Entfernung vor der Ocularfläche lagen. Ich fand $v = 5/3$, $\nu = 25/9$ u. s. w. Desgleichen bei mehreren Biconvexlinsen mit beliebigen Radien.

Als ich obige völlig empirisch gewonnenen Resultate Hrn. Prof. V. v. Lang in Wien brieflich mittheilte, hatte dieser die Güte, mir einen analytischen Beweis für die berichteten, in Erfahrung gebrachten Gesetzmässigkeiten „zur beliebigen Benutzung“ zuzustellen. Demgemäss gestatte ich mir, den Beweis in der Form, die ihm der Hr. Verfasser gegeben hat, hier folgen zu lassen.

Es soll gezeigt werden, dass eine Linse (lateinische Buchstaben) durch eine einzige brechende Fläche (griechische Buchstaben) ersetzt werden kann, was die Lage ihrer conjugirten Punkte betrifft. Der Scheitel dieser Fläche liege um σ vor dem ersten Hauptpunkte der Linse. Ist H der Abstand des zweiten Hauptpunktes hinter dem ersten, so muss, sollen Object und Bild für Linse und Fläche dieselbe Lage haben:

$$(1) \quad q_1 = f_1 - \sigma, \quad q_2 = f_2 + H + \sigma$$

sein, welche Gleichungen für die Brennpunkte:

$$(2) \quad \Phi_1 = F - \sigma, \quad \Phi_2 = F + H + \sigma$$

geben. Diese Grössen müssen aber folgenden Gleichungen genügen:

$$(3) \quad \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} = \frac{1}{F}, \quad \frac{F - \sigma}{f_1 - \sigma} + \frac{F + H + \sigma}{f_2 + H + \sigma} = 1,$$

welche nach Wegschaffung des Nenners und Subtraction:

$$(4) \quad \sigma^2 + H\sigma = HF$$

geben. Dies ist also die Bedingung für das Zusammenbestehen der zwei früheren Gleichungen; und da diese Bedingungsgleichung unabhängig ist von f , so lehrt sie, dass in der That gleichzeitig für alle conjugirten Punkte die Linse durch eine Fläche ersetzt werden kann.

Radius ϱ und Brechungsquotient ν der Fläche können leicht aus den Gleichungen (2) gefunden werden. Man erhält mit Rücksicht auf Gleichung (4):

$$(5) \quad \varrho = H + 2\sigma$$

$$(6) \quad \nu = \frac{F + H + \sigma}{F - \sigma} = \left(1 + \frac{H}{\sigma}\right)^2.$$

Gleichung (4) lehrt, dass es zwei Flächen gibt, welche der gestellten Forderung genügen. Für dieselben hat man nach einem bekannten Satz:

$$(7) \quad \sigma_1 + \sigma_2 = -H,$$

welche Gleichung in Verbindung mit Gleichung (5) leicht:

$$\varrho_1 = -\varrho_2 = \sigma_1 - \sigma_2$$

gibt. Der Scheitel der zweiten ersetzenden Fläche ist also der Mittelpunkt der ersten und umgekehrt.

Die zwei Scheitelpunkte sind aber nichts anderes als die Symptosen Listing's, die Punkte, in denen Object und Bild an demselben Orte liegen. In diesem Falle ist nämlich $f_2 = -(f_1 + H)$, was, in die erste Gleichung (3) gesetzt, für f_1 die Gleichung (4) gibt.

Die ersetzende brechende Fläche gibt jedoch ein anderes Bildgrößenverhältniss β für die conjugirten Punkte, als die Linse b . Nach bekannten Formeln ist:

$$\frac{b}{\beta} = \frac{F}{F - f_1} : \frac{\varphi_1}{\varphi_1 - q_1} = \frac{F}{F - f_1} \cdot \frac{F - f_1}{F - \sigma} = \frac{F}{F - \sigma}.$$

Der letzte Ausdruck ist aber nichts anderes als die Vergrößerung v , welche die Linse im Scheitel der ersetzenden Fläche hervorbringt; somit hat man den Satz:

$$(9) \quad b = \beta_1 v_1 = \beta_2 v_2.$$

Für die Symptosen ist, wie übrigens leicht nachzuweisen:

$$(10) \quad v_1 v_2 = 1,$$

und somit ist auch:

$$(11) \quad \beta_1 = \beta_2 v_2^2, \quad \beta_2 = \beta_1 v_1^2.$$

Für die Vergrößerung v in der Symptose wird mit Rücksicht auf Gleichung (4):

$$v = \frac{F}{F - \sigma} = \frac{F \cdot H}{FH - \sigma H} = 1 + \frac{H}{\sigma},$$

und daher nach Gleichung (6):

$$(12) \quad v^2 = v,$$

und nach Gleichung (10):

$$(13) \quad v_1 v_2 = 1.$$

So weit der Beweis des Hrn. V. v. Lang. (Wien 1/3. 82.)
Bochum, März 1882.

XII. *Ueber singende Condensatoren;* *von W. Holtz.*

Angesichts der Aufmerksamkeit, welche man neuerdings sogenannten singenden Condensatoren schenkt¹⁾, möchte ich daran erinnern, dass ich bereits im Jahre 1875²⁾ einer gleichen Erscheinung gedachte, freilich nur beiläufig, weshalb es wohl unbeachtet blieb. Ich beobachtete sie an metallischen Hohl scheiben, welche ich als Electroden einer Influenzmaschine gebrauchte, wenn ich sie so nahe brachte, dass zwischen ihnen Funken überschlügen. Ich bemerkte schon damals, dass bei allmählicher Annäherung der Ton nicht beständig höher wurde, vielmehr zeitweise ganz aufhörte, weil die Dimensionen der Scheibe nicht jeder Tonhöhe entsprechen konnten, und dass dies der beste Beweis sei, dass man in dem fraglichen Klange nicht etwa blos den Klang der Entladungen höre, was sich übrigens auch dadurch nachweisen lässt, dass man letztere an eine entferntere Stelle verlegt. Wer das Experiment wiederholen will — und hierzu genügt schon eine einzige Scheibe, wenn man sie einer grösseren Kugel gegenüber stellt —, verfährt am richtigsten, um Annäherung und Funkenfolge

1) Beibl. 3. p. 655. 1879 und 4. p. 74. 1880.

2) Holtz, Pogg. Ann. 156. p. 496. 1875.

unabhängig voneinander variiren zu können, wenn er die Funken von der einen Entladungsstange nach dem einen Schiebercylinder des bekannten Einschaltungsapparates schlagen lässt. Nur bei gewisser Funkenfolge und bei gewisser Annäherung singt die Scheibe vernehmlicher, aber sie kann hierbei — vermuthlich je nachdem sie sich abtheilt — in sehr verschiedener Höhe singen. Gewöhnlich hört man aber gleichzeitig mehrere, und zwar disharmonische Töne, wie man sie auch sonst an schwingenden Platten zu hören pflegt. Verstärkungsapparate können hierbei natürlich nur nachtheilig wirken, weshalb die Leydener Flaschen zuvor zu entfernen sind.

**XIII. *Ueber gefärbte Funken und ihre Erzeugung durch innere und äussere Widerstände;*
von W. Holtz.**

In Bd. 3 p. 626 der Beibl., 1879 befindet sich eine Notiz über die Darstellung gefärbter Funken, welche dadurch gewonnen wurden, dass zwischen Leydener Flaschen Halbleiter eingeschaltet, oder Halbleiter als Belege der Flaschen selbst verwendet wurden. Ich kann nicht unterlassen, hiergegen zu bemerken, dass ich schon im Jahre 1875¹⁾ die Färbung der Funken durch äussere Widerstände sehr ausführlich besprochen, desgleichen schon im Jahre 1877²⁾ verschiedentlich gezeigt habe, dass sich mit inneren Widerständen eine den äusseren Widerständen völlig gleiche Wirkung erreichen lässt. Ich begnügte mich bei letzterer Darlegung nicht einmal damit, die Flaschen mit Halbleitern zu belegen, sondern wandte statt eines inneren Beleges auch eine Füllung mit halbleitenden Flüssigkeiten an. Wenn ich innere Widerstände für gedachte Zwecke später nicht wieder empfohlen habe, so geschah es, weil äussere dasselbe bieten und dabei viel bequemer sind.

1) Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 520. 1875.

2) Pogg. Ann. 160. p. 559. 1877.

**XIV. Bemerkungen über die Hervorbringung der
Lichtenberg'schen Figuren;
von K. L. Bauer in Karlsruhe.**

Seit mehreren Jahren stelle ich im physikalischen Unterricht die Lichtenberg'schen Figuren in der Weise dar, dass ich eine ebene, glatte Hartgummiplatte (Electrophorplatte) mit Lycopodium bestäube und dann erst vom Knopf einer positiv oder negativ geladenen Kleist'schen Flasche einen Funkenstrom auf die Platte übergehen lasse. Dieses Verfahren, bei welchem also die zwei üblichen Operationen in umgekehrter Ordnung ausgeführt werden, kann ich bestens empfehlen, weil dasselbe, nach meinen Versuchen sicherer als das bisher überall angegebene, schöne charakteristische Figuren liefert. Man kann hierbei verschieden grosse Flaschen benutzen, auf deren Stangen sich leitende Knöpfe von verschiedener Grösse, Gestalt und Substanz aufschrauben oder aufsetzen lassen; die leitende Verbindung des Knopfes mit der inneren Belegung muss fortdauern, wenn man die Flasche zum Zweck der Entladung umkehrt, sodass die Stange mit Knopf vertical nach unten gerichtet ist, darf also nicht durch ein Metallkettchen bewerkstelligt sein.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVI.

*I. Ueber Transpiration von Dämpfen;
von Victor Steudel.*III. Abhandlung.¹⁾

Vorliegende Abhandlung entstand auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Lothar Meyer und bildet eine Fortsetzung seiner, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Schumann angestellten Versuche, welche in den Jahren 1879 und 1881 in Wied. Ann. erschienen sind.

Mit demselben Apparate, dessen sich Hr. Prof. Dr. Meyer bediente, habe ich mehrere homologe Reihen organischer Verbindungen untersucht, nämlich: Alkohole bis zu vier Kohlenstoffatomen in der Molekel und deren Halogenderivate, nebst einigen Substitutionsproducten des Aethans und Methans.

Eine ausführliche Beschreibung des Apparates und der Art und Weise, wie die Versuche ausgeführt werden, ist in der ersten der oben erwähnten Abhandlungen gegeben, es mag daher an einigen kurzen Bemerkungen hier genügen.

Der Haupttheil des Apparates besteht aus einer 1404 mm langen und 0,333 mm lichten Durchmesser haltenden Capillarröhre (II in der früheren Abhandlung), die zu einer Spirale aufgewunden ist. Dieselbe ist von einer weiteren Glassröhre umgeben, deren unteres Ende sie durchbricht, um in ein Kühlrohr zu münden, das den condensirten Dampf dann in eine Bürette führt. Die Bürette ist von einem weiten Glasrohre umgeben, durch welches kaltes Wasser fließt. Unterhalb der Spirale ist an dem weiteren Glasrohre mittelst eines Korkes das Siedegefäß angebracht, in welchem der zu untersuchende Dampf entwickelt wird. Am oberen Ende ist die Röhre durch ein leichtes Ventil gesperrt, um den Zutritt

1) I. u. II. s. Wied. Ann. 7. p. 497. 1879 u. 13. p. 1. 1881.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

der Luft fernzuhalten. Ueber dem Ventil befindet sich ein zweites Kühlrohr, um den überschüssigen, durch das Ventil entwichenen Dampf zu condensiren. Durch ein seitlich angebrachtes Rohr fliesst die dort verdichtete Flüssigkeit wieder in den Siedekolben zurück.

Um die Beobachtungen von den Schwankungen des Luftdruckes unabhängig zu machen, steht der zweiterwähnte Kühler mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate in Verbindung, welcher einen beliebigen Druck hervorzubringen gestattet, der an einem kleinen Manometer abgelesen werden kann. Um den Druck in der Bürette messen zu können, steht auch diese mit einem Manometer in Verbindung.

Der Versuch wird nun so ausgeführt, dass man die Flüssigkeit im Siedekolben zum lebhaften Kochen erhitzt, und wenn alle Luft aus dem Theil des Apparates verdrängt ist, in welchem sich die Capillare befindet, die Bürette luftleer pumpt. Wenn nun durch die Capillare Dampf in die Bürette kommt, fällt das mit dieser verbundene Manometer, bis sein Stand dem Unterschiede des Luftdruckes und der Spannung des Dampfes bei der Temperatur des Kühlwassers gleich kommt, um von diesem Punkte an, wenn der Apparat vollständig schliesst, constant zu bleiben, solange sich die Temperatur des Kühlwassers nicht ändert. Nachdem man sich durch mehrmaliges Messen des transpirirten Volumens Flüssigkeit überzeugt hat, dass der Dampf regelmässig transpirirt, liest man die zur Berechnung nöthigen Daten in bestimmten Zwischenräumen, etwa alle halbe Stunden ab. Man beobachtet:

1) Das in einer bestimmten Zeit transpirirte Volumen Flüssigkeit und deren Temperatur an einem in das Kühlwasser eingesenkten Thermometer.

2) Den Barometerstand p_b .

3) Den Druck, den der Kohlensäureapparat liefert, p_k .

4) Den Stand des Manometers, welches mit der Bürette communicirt, p_m .

Es ist dann: $p_o = p_b + p_k$,
der Druck im Siedegefäss;

$p_u = p_b - p_m$,
die Tension des Dampfes in der Bürette.

Man hat dann nach dem Poisseuille'schen Gesetze für den Reibungscoefficienten η die Relation:

$$\eta = \frac{r^4(p_o^2 - p_u^2) \pi \cdot t}{\lambda \cdot p \cdot 16 \cdot V}$$

wobei r den Halbmesser der Capillare und λ ihre Länge bedeutet, V/t das in der Zeiteinheit transpirirte Volumen Dampf, und p_o und p_u den Druck am oberen und am unteren Ende der Capillare. Da man in der Bürette das Flüssigkeitsvolumen und nicht das Dampfvolumen abliest, so muss man ersteres in letzteres umwandeln, und zwar auf den Druck p_o und die Siedetemperatur θ . Dies lässt sich zur Zeit mit vollkommener Genauigkeit nicht ausführen, da die Dämpfe in der Nähe des Siedepunktes von dem Gay-Lussac'schen Gesetz abweichen. Es hat aber Hr. Prof. L. Meyer gezeigt¹⁾, dass die Annahme, 20° über dem Siedepunkte sei die Ausdehnung normal, unterhalb dieses Temperaturgrades der Werth des Ausdehnungscoefficienten etwa = 0,004, sich von der Wahrheit nicht allzuweit entfernen kann. Unter dieser Voraussetzung nimmt die Formel die Gestalt an:

$$\eta = \frac{r^4(p_o^2 - p_u^2) \cdot d \cdot g \cdot \pi \cdot t \cdot \mathfrak{M} \cdot [1 + \alpha_1(\theta + 20)] \cdot 0,001293}{\lambda \cdot 16 \cdot 28,87(1 + \alpha_1\theta)[1 + \alpha(\theta + 20)] \cdot 76 \cdot G}$$

wo d die Dichte des Quecksilbers bei 0° ist, g die Beschleunigung der Schwere in Centimetern, α_1 der hypothetische Ausdehnungscoefficient $\alpha_1 = 0,004$ und $\alpha = 0,003665$. G ist das in der nach Secunden gezählten Zeit t transpirirte Gewicht, und \mathfrak{M} das Moleculargewicht.

Die Angaben über Druck in sämtlichen folgenden Tabellen sind auf 0° reducirt. Die Werthe für die Transpirationszeit des Moleculargewichtes habe ich nicht, wie sonst üblich, auf Secunden, sondern auf Minuten als Zeiteinheit bezogen, da die Werthe sonst zu gross ausfallen und nicht übersichtlich sind. Bei der Berechnung von η sind diese Werthe von T mit 60 zu multipliciren.

Die zur Berechnung des Moleculargewichtes benutzten Atomgewichte sind:

1) L. Meyer, Wied. Ann. 13. p. 7. 1881.

H = 1	Br = 79,75
C = 11,96	J = 126,53
Cl = 35,37	O = 15,96.

Methanderivate.

1) Methylalkohol.

Ich habe mir denselben durch Verseifen des reinen Oxalsäureesters dargestellt. Der mit Pottasche entwässerte Alkohol wurde längere Zeit mit gebranntem Kalk stehen gelassen und dann fractionirt. Dabei zeigte er das merkwürdige Verhalten, dass der Siedepunkt wie gewöhnlich stieg. Als derselbe 71° betrug, fiel das Thermometer plötzlich auf 67°, um von da an constant zu bleiben. Vor der Transpiration wurde er nochmals über Natrium destillirt. Siedep. = 66,9—67,0°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,96	8,42	8,44	8,46	12,8	22,05	420	0,0528	608

p_o und p_u sind die Drucke am oberen und unteren Ende der Capillare in Centimetern Quecksilber, Q das in der Zeit t (Minuten) transpirirte Gewicht, G das in einer Minute übergegangene in Grammen und T die Transpirationszeit des Moleculargewichtes wie schon oben angegeben in Minuten, θ' die Temperatur des Kühlwassers.

2) Jodmethyl. Das bei diesen Versuchen zur Verwendung kommende Jodmethyl habe ich mir selbst nach dem Hofmann'schen Verfahren aus Alkohol, Jod und weissem Phosphor bereitet. Das Rohproduct wurde mehrere mal mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und fractionirt. Es ging vollständig innerhalb eines Grades über. Es wurde die Hauptfraction vom Siedepunkte 41,6—41,8° benutzt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,95	25,36	25,57	25,76	13,0	45,47	330	0,0378	1026
76,01	15,05	15,42	16,63	1,6	24,27	180	0,1349	1048

3) Chloroform. Es stammte dieses Präparat aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Es wurde gewaschen, getrocknet und fractionirt. Siedep. = 60,1—60,3° bei 744 mm Barometerstand.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,79	7,77	8,04	8,27	4,4	34,13	240	0,1421	837

4) Das Bromoform war ebenfalls ein Kahlbaum'sches Präparat. Beim Versuch, es zu fractioniren, erstarrte das Destillat im Kühlrohre, und der Rückstand im Gefässe zeigte geringe Zersetzung. Es wurde deshalb mit Wasserdampf destillirt, mit dem es constant bei 93° C.¹⁾ siedete, getrocknet und durch oft wiederholtes Krystallisiren und Abgiessen des flüssig gebliebenen Theiles gereinigt; dabei stieg der Schmelzpunkt bis auf 7,6° corr. Gewöhnlich wird er zu — 9° angegeben. Thorpe²⁾ fand ihn zu 2,4°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,56	2,42	2,64	3,57	11,0	128,16	600	0,178	1417

Nach der Transpiration war der Rückstand ganz schwarz geworden. Die transpirirte Flüssigkeit war etwas gelb gefärbt und schwach rauchend. Die Beobachtung kann daher auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen.

5) Tetrachlorkohlenstoff aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums ging vollständig bei 76,0° über. Bar. 744 mm.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			d'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,85	4,49	5,12	5,62	4,9	61,76	360	0,1715	895

1) Es ist dies ein recht auffallendes Beispiel der Regel, dass Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, zusammen niedriger sieden als jede für sich.

2) Thorpe, Beilstein, Handb. der org. Chemie. p. 110.

Aethanderivate.

1) Aethylalkohol. Er wurde aus einer grösseren Quantität käuflichen absoluten Alkoholes ausfractionirt und mit Kalk entwässert; die letzten Spuren Feuchtigkeit mit Natrium entfernt. Siedep. = 77,0—77,1° bei 743 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,00	3,26	3,47	4,05	12,8	27,40	390	0,07026	653

2) Jodäthyl. Ich stellte mir dasselbe in der bekannten Weise aus Alkohol, Jod und weissem Phosphor dar. Das gewaschene und getrocknete Product wurde fractionirt. Siedep. = 71,5—71,6° bei 741 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,81	5,49	5,90	6,51	4,9	85,51	540	0,1584	981

3) Bromäthyl war ein Kahlbaum'sches Präparat. Da zwischen 37 und 38° die grösste Portion überging und nicht weiter zerlegt werden konnte, habe ich die Fractionen 37,0—37,5° und 37,5—38,0° untersucht.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
		Min.	Mittel	Max.					
a.	75,81	21,01	21,23	21,49	3,9	48,25	360	0,1340	811
b.	75,56	19,88	19,99	20,17	3,9	31,00	240	0,1296	839

a = Fraction 37,0—37,5°.

b = Fraction 37,5—38,0°.

4) Aethylenchlorid von Kahlbaum siedete nach der Reinigung bei 81,9—82,0° bei 730 mm Barometerstand.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,70	3,64	4,24	4,96	5,6	52,41	420	0,1248	791

5) Aethylidenchlorid. Das von mir verwendete Chlorid war dasselbe, welches Hr. E. Hahn zu seinen Siedepunktsbestimmungen¹⁾ benutzt hat, es ging innerhalb zweier Zehntelgrade über.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,88	9,49	9,91	9,94	5,6	52,54	390	0,1347	737
75,85	8,68	9,53	10,72	5,1	48,25	360	0,1340	740

6) Trichloräthan und

7) Monochloräthylenchlorid stammen ebenfalls von den Beobachtungen des Hrn. E. Hahn her.

Trichloräthan Siedep. = 73—74.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,00	5,04	5,36	5,65	5,4	36,87	240	0,1536	866

Monochloräthylenchlorid. Siedep. = 112,8—113,3 bei 730 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,81	3,72	4,71	5,92	4,9	51,89	360	0,1438	922

8) Aethylenbromid. Dasselbe wurde aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen und durch häufiges Umkrystallisiren gereinigt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,87	2,80	4,80	8,48	12,1	57,44	360	0,1596	1174

9) Aethylenchlorobromid und

10) Dibrommonochloräthan erhielt ich aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums.²⁾ Da deren Quantitäten

1) Ueber Siedepunktsregelmässigkeiten bei den gechlorten Aethanen. Inaug. Diss. Tübingen 1879.

2) W. Stadel, Lieb. Ann. **195**. p. 180; u. J. Denzel, ibid. p. 202. 1879.

zu gering waren, um sie noch fractioniren zu können, begnügte ich mich damit, sie mit Sodalösung zu waschen und mit Chlorcalcium zu trocknen. Die Siedepunkte waren angegeben für Dibrommonochloräthan zu 158—160° bei 744 mm Bar. und 103—104° bei 730 mm für Aethylenchlorobromid.

Aethylenchlorobromid.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,71	3,86	3,93	4,26	5,1	32,44	225	0,1401	992

Dibrommonochloräthan.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,93	38,7	43,0	44,0	8,2	51,04	300	0,1701	1303

Die transpirirte Flüssigkeit war schwach rauchend, und die Substanz im Kolben schwarz geworden.

Propylverbindungen.

Die beiden Propylalkohole waren aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen. Sie wurden mit Kalk getrocknet, fractionirt und dann noch einige mal über Natrium destillirt.

1) Normalpropylalkohol. Siedep. = 96,0—96,1°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,94	3,44	3,78	4,53	13,8	31,31	360	0,08698	688

2) Isopropylalkohol. Siedep. = 79,6—79,9°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,90	4,59	5,01	5,11	13,1	23,92	300	0,07975	751

3) Normales Propyljodid aus Jod, Alkohol und Phosphor dargestellt, zeigte, nachdem es gewaschen und getrocknet war, den Siedepunkt: 101,0—101,2°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,75	2,42	2,52	2,71	8,2	71,97	420	0,1713	987

4) Isopropyljodid bereitete ich mir aus Glycerin Jod und Phosphor. Das Rohproduct wurde mehrere mal mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium und zuletzt mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Siedep. = 88,0° bei 724 mm Bar. Da sich später bei der Berechnung ein abnormer Werth für T ergab, habe ich dasselbe Präparat nochmals transpirirt. Es war während der langen Zeit des Stehens über Phosphorsäureanhydrid etwas braun geworden.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,01	4,22	4,55	4,65	7,4	65,42	360	0,1817	932
76,08	5,65	5,82	6,05	8,9	15,63	90	0,1736	978

5) Normales Propylbromid. Ein Versuch, dasselbe durch Einwirkung von Quecksilberbromid auf Jodpropyl zu erhalten, misslang, da die Einwirkung zu langsam vor sich geht. Ich habe es mir deshalb durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf den Alkohol im geschlossenen Rohre bei 100° bereitet. Nach ungefähr fünf bis sechs Stunden ist die Einwirkung beendet. Das Rohproduct wurde mit Wasser gewaschen, zuerst mit Chlorcalcium getrocknet und die letzten Spuren Wasser mittelst Phosphorsäureanhydrid entfernt. Siedep. = 70,8—71,3°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
P_o	P_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,07	7,34	7,38	7,48	4,9	26,39	180	0,1466	837
76,12	7,54	8,59	9,53	4,7	26,58	180	0,1477	831

6) Isopropylbromid, stammte aus der Fabrik von Kahlbaum. Es zeigte, nachdem es gereinigt und getrocknet war, den Siedepunkt 59,0—59,5° bei 738 mm Bar.

I P_o	III P_u			V θ'	VI Q	VII t	VIII G	IX T
	Min.	Mittel	Max.					
75,98	13,88	14,18	14,85	7,4	45,07	300	0,1502	816
76,05	22,21	22,25	22,35	7,2	40,83	270	0,1512	811

7) Normales Propylchlorid aus Propylalkohol und Salzsäure erhalten, zeigte, nachdem es getrocknet und fractionirt war, den Siedepunkt: 46,0—46,5° bei 739 mm Bar.

I P_o	III P_u			V θ'	VI Q	VII t	VIII G	IX T
	Min.	Mittel	Max.					
75,92	17,48	17,26	16,97	8,2	21,28	180	0,1182	662
76,01	23,83	24,11	25,60	7,5	18,13	150	0,1209	646

8) Isopropylchlorid, aus Isopropyljodid und Quecksilberchlorid erhalten, siedete innerhalb eines Grades. Ich benutzte die Fraction 35,7—36,0° bei 751 mm Bar.

I P_o	III P_u			V θ'	VI Q	VII t	VIII G	IX T
	Min.	Mittel	Max.					
76,03	21,79	22,34	23,49	3,8	21,30	180	0,1183	662
75,94	21,24	21,77	22,28	3,5	25,45	210	0,1212	646

Butylverbindungen.

1) Normaler Butylalkohol. Ich erhielt denselben durch die Güte des Hrn. Dr. A. Fitz in Strassburg. Nachdem er fractionirt war, wurde er noch zweimal über Natrium destillirt. Siedep. = 115—115,5°.

Den Theil, welchen ich zur Darstellung des Chlorides und Jodides benutzte, stellte ich mir selbst durch Gährung aus Glycerin dar. Es wurden je 200 g Glycerin mit 30 g gefälltem kohlensauren Kalk, etwas schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und phosphorsaurem Kali und der Pilzaussaat, welche ich ebenfalls Hrn. Dr. Fitz verdankte, acht Tage bei einer Temperatur von 38° stehen gelassen. Die Ausbeute betrug ungefähr 8% des angewandten Glycerins. Als Temperaturregulator benutzte ich den von Andreae¹⁾ angegebenen, je-

1) Andreae, Wied. Ann. 4. p. 614. 1878.

doch in einer etwas abgeänderten, bequemer Form. Zur Füllung diente Aether. Dieser Regulator bewährte sich ganz ausgezeichnet.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,71	2,87	3,37	5,42	12,9	21,13	210	1006	733

2) Normales Butyljodid, wurde aus dem Alkohol nach derselben Methode wie Jodäthyl dargestellt. Es wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und dann mit Phosphorsäureanhydrid entwässert. Siedep. = 128,5–128,8° bei 740 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,91	5,09	6,87	8,64	5,7	40,88	240	0,1708	1077
75,98	4,78	4,86	4,98	5,5	41,42	240	0,1726	1063

3) Normales Butylchlorid, aus Alkohol und Salzsäure dargestellt, siedete innerhalb 5°. Es wurde die Fraction 77,0–77,6° bei 742 mm Bar. benutzt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,05	7,24	10,56	14,67	5,5	31,89	240	0,1329	694
76,00	7,01	7,36	8,11	5,2	32,07	240	0,1336	691

4) Isobutylalkohol, aus der Kahlbaum'schen Fabrik, wurde wie die übrigen gereinigt. Es wurde die Fraction 107,0–107,2° bei 748 mm Bar. transpirirt.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,00	5,21	5,67	6,33	4,3	24,32	240	0,1013	728
76,11	4,86	5,51	7,20	4,3	27,73	270	0,1027	719

5) Isobutyljodid. Ich stellte es mir auf die gleiche Weise, wie Jodäthyl dar; um es vollständig von Alkohol und Wasser zu trennen, muss es mit Phosphorsäureanhydrid behandelt werden. Siedep. = 117,9–118,3°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,11	3,38	3,49	3,60	10,7	63,73	360	0,1757	1044
75,91	4,84	5,43	6,31	5,2	52,29	300	0,1736	1056
76,00	5,36	5,53	5,59	6,0	52,17	300	0,1739	1055

6) Isobutylbromid, aus der Fabrik von Kahlbaum, wurde fractionirt und getrocknet. Siedep. = 90,4—90,7° bei 739 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,03	5,51	9,05	11,04	7,6	37,98	240	0,1583	863
75,91	5,20	6,05	6,84	6,9	19,00	120	0,1583	863

7) Isobutylchlorid habe ich von Kahlbaum bezogen. Es wurde fractionirt und getrocknet. Siedep. = 68,6—68,9° bei 745 mm Bar.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,86	6,92	7,30	8,29	4,9	40,83	300	0,1361	678
76,02	9,13	10,07	11,49	4,5	40,73	300	0,1358	678

8) Tertiärer Butylalkohol. Ich stellte mir diesen Alkohol nach der Methode von Linnemann¹⁾ durch Einwirkung eines Gemenges von Eisessig und Isobutyljodid auf Silberoxyd dar. Die Ausbeute an rohem Alkohol betrug etwa 80%. Die Fraction bis 82° liess ich mehrere Wochen über Bariumoxyd stehen und reinigte sie vom Isobutylalkohol durch Umkrystallisiren. Leider gelang es mir nicht, den Schmelzpunkt höher als 20° zu bringen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
75,98	6,29	9,99	14,29	21,0	14,60	150	0,0974	758

1) Linnemann, Lieb. Ann 162. p. 14. 1872.

9) Tertiäres Butylchlorid von Kahlbaum wurde fractionirt und getrocknet. Siedep. = 51,0—51,3°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
p_o	p_u			θ'	Q	t	G	T
	Min.	Mittel	Max.					
76,04	13,15	13,90	14,75	4,1	47,18	210	0,1411	654
76,01	11,79	11,81	11,87	3,7	12,80	90	0,1422	649

In folgender Tabelle habe ich die Resultate übersichtlich zusammengestellt. Wo mehrere Beobachtungen vorlagen, habe ich das Mittel genommen. Ueber der in grösserer Schrift angegebenen Transpirationszeit T ist der zugehörige Werth von p_o und unter derselben der Mittelwerth von p_u angegeben.

Tabelle I.

T in Minuten	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid	
Methyl . . .	76,0	—	—	75,9	p_o
	608			1037	T
	8,4			20,2	p_u
Aethyl . . .	76,0	—	75,8	75,8	p_o
	653		811 (838)	981	T
	3,5		20	4,7	p_u
Normal. Propyl	75,9	76,0	76,1	75,7	p_o
	688	655	831	987	T
	3,78	20,0	8,6	2,3	p_u
Isopropyl . .	75,9	75,0	76,0	76,0	p_o
	751	646	813	955	T
	50	2,5	18,2	4,5	p_u
Normal. Butyl	75,8	76,0	—	76,0	p_o
	733	692		1070	T
	3,4	9,0		5,9	p_u
Isobutyl . .	76,0	76,0	76,0	76,0	p_o
	724	679	863	1056	T
	5,6	8,7	7,8	5,2	p_u
Tertiär. Butyl	75,98	76,0	—	—	p_o
	758	642			T
	9,99	13,0			p_u

Tabelle II.

$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CHCl}_2 \end{array} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,8 \\ 922 \\ 5,7 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array} \dots \left\{ \begin{array}{l} 76,0 \\ 866 \\ 5,4 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} p_o \\ T \\ p_u \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,7 \\ 791 \\ 4,2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,9 \\ 737 \\ 9,7 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} p_o \\ T \\ p_u \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,7 \\ 922 \\ 3,9 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{CHCl}_3 \end{array} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,8 \\ 837 \\ 8,0 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} p_o \\ T \\ p_u \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,9 \\ 1175 \\ 4,8 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CHClBr} \end{array} \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,9 \\ 1304 \\ 4,3 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} p_o \\ T \\ p_u \end{array}$
$\text{CCl}_4 \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,9 \\ 985 \\ 5,1 \end{array} \right.$	$\text{CHBr}_3 \dots \left\{ \begin{array}{l} 75,8 \\ 1417 \\ 8,0 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} p_o \\ T \\ p_u \end{array}$

Aus der Tabelle I ersieht man, dass mit dem steigenden Moleculargewicht die Transpirationszeit desselben zunimmt, dass von den isomeren Körpern bei den Siedepunkttemperaturen die normalen, also die am höchsten siedenden, am langsamsten transpiriren und die tertiären am schnellsten, mit Ausnahme des Isopropylalkohols, der merklich langsamer transpirirt als der normale. Leider habe ich versäumt, ihn vor der weiteren Verwendung nochmals transpiriren zu lassen, um zu entscheiden, ob die Abweichung nicht vielleicht von einem Beobachtungsfehler herrühren könnte. Ganz das gleiche Verhalten zeigen die Transpirationszeiten der Tabelle II, die unsymmetrischen, leichter siedenden Verbindungen haben eine kleinere Transpirationszeit, als die symmetrischen.

Die einzige Ausnahme von der Regel, dass die Transpirationszeit mit dem Moleculargewicht wächst, macht das Jodmethyl mit der Transpirationszeit $T = 1037$, das ungefähr mit derselben Schnelligkeit, wie Isobutyljodid mit $T = 1056$ transpirirt.

Das Trimethylcarbinol dürfte wohl einen zu grossen Werth haben. Es ist nicht unmöglich, dass es während des häufigen Umkrystallisirens wieder etwas Wasser angezogen

hat, und dass dadurch der zu hohe Werth für die Transpirationszeit bedingt ist.

In der folgenden Tabelle habe ich die nach der oben angegebenen Formel für η berechneten Werthe des Reibungscoëfficienten aufgeführt. In der ersten Columnne findet sich die Formel der Verbindung, die zweite enthält den Druck am oberen Ende der Capillare, die dritte die Differenz $p_o^2 - p_u^2$ der Quadrate der Drucke am oberen und unteren Ende der Capillare. Ich habe diese Differenz statt des Unterdruckes p_u angeführt, da der Reibungscoëfficient η durch Einführung dieses Werthes in die Rechnung sehr stark alterirt wird, ohne dass die Transpirationszeit eine Veränderung erleidet. Die vierte Spalte enthält unter θ die Siedepunkte. Wo es anging, habe dieselben den sehr genauen Siedepunktsbestimmungen von Linnemann entnommen. Wenn die Angaben sehr auseinander gingen, habe ich selbst bestimmt. Die fünfte Reihe endlich enthält die Reibungsconstanten.

Tabelle III.

I <i>F</i>	II p_o	III $p_o^2 - p_u^2$	IV θ	V η
CH_3OH	75,96	5697	66,8	0,000 135
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	76,00	5764	78,4	0,000 142
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}$	75,94	5752	97,4	0,000 142
$\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{OH}$	75,90	5736	82,8	0,000 162
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	75,78	5731	116,9	0,000 143
CH_2CH_3				
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCH}_2\text{OH}$	76,11	5762	108,4	0,000 144
	76,00	5744		0,000 145
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{COH}$	75,98	5673	82,9	0,000 160
CH_3J	75,95	5116	44	0,000 220
	76,18	5566		0,000 245
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	75,81	5712	72,3	0,000 216
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$	75,75	5732	102	0,000 210
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHJ}$	76,01	5757	89,3	0,000 197
	76,08	5754		0,000 206
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$	75,91	5715	130	0,000 203
	75,98	5752		0,000 201

I <i>F</i>	II <i>P_o</i>	III <i>P_o² - P_u²</i>	IV <i>Θ</i>	V <i>η</i>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{>CHCH}_2\text{J}$	76,11 75,91 76,00	5780 5733 5745	120	0,000 204 0,000 205 0,000 205
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	75,51 75,56	5296 5310	38,4	0,000 183 0,000 190
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	76,07 76,12	5732 5720	70,8	0,000 185 0,000 184
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{>CHBr}$	75,98 76,05	5572 5288	60	0,000 180 0,000 172
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{>CHCH}_2\text{Br}$	75,91 76,03	5727 5699	92,3	0,000 180 0,000 179
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	75,92 76,01	5499 5196	46,4	0,000 151 0,000 140
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{>CHCl}$	76,03 75,94	5281 5294	37	0,000 150 0,000 147
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	76,05 76,00	5672 5722	78,0	0,000 149 0,000 150
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{>CHCH}_2\text{Cl}$	75,86 76,00	5701 5674	68,5	0,000 150 0,000 150
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{>CCl}$	76,04 76,01	5589 5633	52	0,000 149 0,000 150
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	75,70	5712	83,5	0,000 168
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{Cl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	75,88 75,85	5659 5662	59,9	0,000 166 0,000 167
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	75,71	5716	104,5	0,000 200
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	75,87	5733	131,6	0,000 221
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{Cl} \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$	75,81	5714	113,6	0,000 181
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	76,00	5747	74,2	0,000 190
CHCl_3	75,79	5679	61,2	0,000 189
CCl_4	75,85	5727	76,7	0,000 195
CHBr_3	75,56	5702	151,2	0,000 253

In Tabelle IV sind die Mittelwerthe der drei ersten Stücke der Tabelle III nochmals übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle IV.

 $\eta \cdot 10^6$

Radical	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	135	116 ¹⁾	—	245
Aethyl	142	105 ¹⁾	183	216
Normales Propyl .	142	146	184	210
Isopropyl	162	148	176	201
Normales Butyl . .	143	149	—	202
Isobutyl	144	150	179	204
Tertiäres Butyl . .	160	150	—	—

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass die Reibungscoëfficienten jeder Reihe homologer Körper beinahe gleich oder doch nur sehr wenig verschieden sind. Die Werthe für die primären Alkohole schwanken z. B. nur zwischen 0,000 135 und 0,000 145; für drei derselben, Aethyl-, Propyl- und beide Butylalkohole, fallen sie so gut wie völlig zusammen; die Reibung des Methylalkoholes ist wenig kleiner (0,000 135). Für den secundären Isopropylalkohol ergab sich dagegen eine grössere Zahl (0,000 161), die aber, wie oben schon bemerkt wurde, noch nicht hinreichend festgestellt erscheint, als dass man auf sie weitere Schlussfolgerungen gründen dürfte. Der Werth 0,000 160 für den tertiären Butylalkohol dürfte wohl auch zu gross sein. Die grössten Differenzen weist die Reihe der Jodide auf, nämlich 0,000 245 für Jodmethyl und 0,000 197 für Isopropyljodid. Beim Bromäthyl möchte ich den kleinen Werth 0,000 183 bevorzugen, da Bromäthyl als Verunreinigung nicht wohl noch niedriger siedende Stoffe enthalten kann. Es würden dann die Werthe von η für die Bromide zwischen den Grenzen 0,000 179 und 0,000 185 liegen, das ist ein Unterschied von ca. 3 Procenten.

Die Chloride haben alle den gleichen Reibungscoëfficienten $\eta = 0,000 149$.

1) Nach Graham's mit meinen nicht ohne weiteres vergleichbaren Beobachtungen berechnet; s. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 142.

Was am meisten beim Durchsehen der Tabellen auffällt, ist die grosse Veränderlichkeit von η mit $p_o^2 - p_u^2$. Für Jodmethyl z. B. ist die Transpirationszeit bei $p_o^2 - p_u^2 = 5116$. $T = 1026$ Minuten, für $p_o^2 - p_u^2 = 5566$ aber $T = 1048$. Es möchte also für η eine Differenz von ungefähr 2% zu erwarten sein, in Wirklichkeit erhält man eine solche von über 10%. Es scheint also für einen Unterdruck, der grösser als 10–15 cm ist, die zur Berechnung benutzte Formel ihre Anwendbarkeit auf Dämpfe verlieren, wie es auch schon die Beobachtungen am Benzol ergeben hatten.¹⁾

Da die Reibung von der molecularen Weglänge und diese wieder von dem Querschnitte und somit auch vom Volumen der Molekeln abhängig ist, so lassen sich bekanntlich diese Grössen aus der Reibungsconstante berechnen, mittelst der in der Abhandlung II²⁾ von L. Meyer und O. Schumann benutzten Formeln.

Für die Summe aller Querschnitte der in 1 ccm Dampf bei der Temperatur ϑ , dem Siedepunkte und dem Drucke p_o enthaltenen Molekeln haben wir:

$$Q = N \cdot q = \frac{1}{4 \cdot \sqrt{2} \cdot L},$$

wo N die Anzahl der in 1 ccm Dampf enthaltenen Molekeln, q den Querschnitt einer Molekel und L die mittlere Weglänge bezeichnet. Diese ist:

$$L = \frac{\pi \cdot \eta}{N \cdot m \cdot \Omega} \quad \text{und} \quad \Omega = \sqrt{\frac{8 \cdot p}{\pi N \cdot m}},$$

wenn m das absolute Moleculargewicht, $N \cdot m$ also das Gewicht von 1 ccm Dampf, p den Druck in absolutem Maasse, also $p = p_o$. 13,596 . 980,8 cm und Ω den Mittelwerth der fortschreitenden Geschwindigkeit bezeichnet. Hieraus folgt:

$$L = \eta \cdot \sqrt{\frac{\pi^3}{8 \cdot N \cdot m \cdot p}} \quad \text{und} \quad Q = \frac{1}{\eta} \sqrt{\frac{N \cdot m \cdot p}{\pi^3}}.$$

Stellt \mathfrak{M} das relative, auf $H_2 = 2$ bezogene Moleculargewicht dar, so ist, unter der oben, p. 376 gemachten Voraussetzung, in Grammen:

1) L. Meyer, Wied. Ann. 7. p. 531. 1879.

2) L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. 13, p. 14. 1881.

$$Nm = \frac{0,001\,293 \cdot \mathfrak{M} \cdot p_o (1 + \alpha'(\vartheta + 20))}{28,87 \cdot 76 (1 + \alpha' \vartheta) (1 + \alpha (\vartheta + 20))}.$$

Die mit Hülfe dieser Formeln berechneten Werthe der Geschwindigkeit, der Weglänge und des Querschnittes sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle V.

Moleculargeschwindigkeit für die Temperatur ϑ des Siedepunktes unter dem Drucke von 76 cm:

$$\Omega = \left[\frac{8 \cdot 980,9 \cdot 13,596 \cdot 28,87 \cdot 76 \cdot (1 + \alpha' \vartheta) (1 + \alpha (\vartheta + 20))}{\pi \cdot 0,001\,293 (1 + \alpha' (\vartheta + 20))} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Ω in cm	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	47300	—	—	21700
Aethyl	40130	—	24530	21600
Norm. Propyl . .	36080	29280	24280	21580
Isopropyl	35350	28840	23890	21210
Norm. Butyl . . .	33970	28290	—	21510
Isobutyl	32970	27900	23720	21240
Tert. Butyl	31840	27210	—	—

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	27570	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	26630	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	23560	$\begin{array}{c} \text{CHClBr} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	20280
$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	24730	$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	25530	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	21320	CHCl_3	24290
				CCl_4	21890	CHBr_3	18820

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen hier die Moleculargeschwindigkeiten der Jodide, die nahezu gleich sind. Es rührt dies daher, dass in ihrer Reihe das Moleculargewicht von Glied zu Glied in ungefähr dem gleichen Verhältniss wie der Coëfficient $\sqrt{1 + \alpha \vartheta}$ wächst.

Tabelle VI.

Mittlere Weglänge für ϑ und p_o .

$$L = \frac{\eta \cdot 28,87 \cdot 76 (1 + \alpha' \vartheta) [1 + \alpha (\vartheta + 20)]}{0,318 \cdot 52 \cdot m \cdot 0,000\,293 p_o [1 + \alpha' (\vartheta + 20)]}.$$

25*

$L \cdot 10^{10}$ in cm	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	7809	—	—	5826 5457
Aethyl	6962	—	5513 5720	5698
Norm. Propyl . .	6248	5384 4994	5487 5427	5534
Isopropyl	6938	5273 5161	5202 5016	5087 5318
Norm. Butyl . . .	5835	5136 5157	—	5322 5282
Isobutyl	5785 5855	5125 5110	5197 5170	5271 5300 5300
Tert. Butyl . . .	6235	4956 4903	—	—

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	5679	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5413 5440	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	5459	$\begin{array}{c} \text{CHClBr} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	5678
$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	5470	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5459	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	5870	CHCl_2	5616
				CCl_4	5204	CHBr_3	5967

Da die Weglänge p proportional der Reibung η ist, so gilt alles das, was in Bezug auf die Reibung gesagt ist, auch hier, namentlich in Betreff der Druckdifferenz $p_o^2 - p_u^2$.

Tabelle VII.

Gesamtquerschnitt aller bei ϑ und p_o in 1 cm enthaltenen Molekeln in Quadratcentimetern.

$$Q = \frac{p_o}{2\eta} \left[\frac{0,001\,293 \cdot \pi \cdot 13,596 \cdot 980,8 \cdot (1 + \alpha'(\vartheta + 20))}{\pi^3 \cdot 28,87 \cdot 76 \cdot (1 + \alpha'\vartheta)(1 + \alpha(\vartheta + 20))} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Q in cem	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	22600	38500 ¹⁾	—	[26500] (30300) (27400)

1) Nach Graham's bei etwa 20° C. angestellten Beobachtungen; s. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 207.

Q in qem	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Aethyl	25300	47400 ¹⁾	(32100) (32600)	31000
Propyl	28300	[30200] (32800) (35400)	32300 32600	31900
Isopropyl	25500	(35500) (34200)	[32800] (33600) (35200)	34700 33200
Butyl	30300	34400 34300	—	33200 33400
Isobutyl	30600 30200	34500 34600	34000 34200	33500 33300 33300
Tert. Butyl	28300	35600 35600	—	—

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	31100	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$	32660 32000	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	32400	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{ClBr} \end{array}$	31000
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	32320	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	32380	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	30120	CHCl_3	31500
				CHBr_2	30300	CCl_4	34000

In vorstehender Tabelle habe ich diejenigen, ohne Zweifel zu grossen, Werthe, bei welchen der Unterdruck zu gross war, in Klammern () gesetzt, da sie mit den anderen nicht zu vergleichen sind. Daneben habe ich in eckigen Klammern [] als jedenfalls zu kleine Grenzwerte Zahlen gesetzt, welche unter der Voraussetzung berechnet wurden, dass bei einem dem Mittelwerthe der anderen Beobachtungen sich nähernden Unterdrucke die Transpirationszeit des Moleculargewichtes sich gleich geblieben sein würde. Bei Bromäthyl und Isopropylchlorid habe ich indessen diese Grenzwerte weggelassen, weil sie viel zu klein ausfielen.

Die Zahlen der Tabelle VII geben die Summen der Querschnitte sämmtlicher in 1 ccm Dampf bei der Temperatur der Siedepunkte enthaltenen Molekeln. Da nun die Anzahl der letzteren bei gleich bleibendem Drucke der absoluten

1) Nach Graham's Beobachtungen.

Temperatur umgekehrt proportional ist¹⁾, so erhalten wir aus den angegebenen Werthen durch Multiplication mit $(1 + \alpha \vartheta)$ die in Tabelle VIII zusammengestellten Summen der Querschnitte einer für alle Stoffe gleichen Anzahl von Molekeln.

Tabelle VIII.
Querschnitte einer gleichen Anzahl Molekeln.

Q_o in qcm	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	28180	41320 ²⁾	—	35240 32010
Aethyl	32690	50880 ²⁾	36650 35240	39240
Norm. Propyl . .	36080	38420 41420	40620 41020	43880
Isopropyl	33210	38090 38890	41040 43000	45100 44110
Norm. Butyl . . .	43260	44260 44080	—	49040 49410
Isobutyl	42700 42180	43150 43280	45520 45760	48280 48020 48020
Tert. Butyl . . .	36880	42480 42410	—	—

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	40650	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 39830 \\ 39630 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	44790	$\begin{array}{c} \text{CHClBr} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	49410
$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	45780	$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	41190	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	44640	CHCl_3	38540
				CCl_4	43520	CHBr_3	47110

Nach der Tabelle VIII erscheinen die Querschnitte der Molekeln für isomere Körper nicht gleich. Für die Butylverbindungen sind die Querschnitte für die normalen Körper am grössten, die tertiären am kleinsten. Die Isoverbindungen halten die Mitte. Propyl- und Isopropylalkohol, sowie die

1) Wir sehen hier von der Abweichung vom Boyle'schen Gesetze ab, weil diese bei allen untersuchten Stoffen ungefähr die gleiche sein dürfte.

2) Nach Graham's Beobachtungen.

beiden Chloride zeigen das gleiche Verhältniss. Dagegen hat Isopropylbromid einen grösseren Querschnitt als die normale Verbindung. Da aber bei Isopropylbromid die Bruchdifferenz $p_o^2 - p_u^2$ (s. p. 384) erheblich kleiner ist (5570 u. 5290) als für die norm. Verbindung (5720), so fällt der Reibungscoëfficient η in der Rechnung zu klein aus, und es wird daher der Querschnitt zu gross. Es würden sich also diese Verbindungen der oben angeführten Regel fügen. Für die zwei Propyljodide sind aber diese Druckdifferenzen gleich, eine solche Correctur ist daher hier ausgeschlossen. Doch ist der zweite Werth von 46550 nicht sehr verschieden von dem des normalen 46220. Bei den Substitutionsproducten des Aethans haben die symmetrischen Glieder einen grösseren Querschnitt als die unsymmetrischen.

Endlich habe ich in der von Prof. Lothar Meyer¹⁾ angegebenen Weise die relativen Volumina der Molekeln aller untersuchten Stoffe berechnet, das der schwefligen Säure, der Kopp'schen Regel entsprechend, = 43,9 gesetzt. Um mit den früheren vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden die bisher benutzten Constanten beibehalten, obschon sie wahrscheinlich, wie a. a. O. angegeben, einer Berichtigung bedürfen. Die nach der Kopp'schen Regel berechneten Volumina sind wieder in Klammern beigelegt.

Tabelle IX.

Relatives Molecularvolumen:

$$V = 0,000\,003 \cdot \left(\frac{M(1 + \alpha \eta)}{\eta^2} \right)^{\frac{2}{3}}$$

<i>V</i>	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	(40,8) 28,1	(50,3) 48,2 ²⁾	—	(65,0) 39,3 33,5

1) L. Meyer, Lieb. Ann. Suppl. 5. p. 134. 1867; Wied. Ann. 7. p. 531. 1879 und 13. p. 17. 1881.

2) Nach Graham's bei etwa 20° C. angestellten, mit den meinen nicht unmittelbar vergleichbaren Beobachtungen (s. Lieb. Ann. Suppl. 5. p. 138. 1867). Da Graham's Beobachtungen oberhalb des Siedepunktes ausgeführt wurden, so sollte man kleinere Werthe von *V* erwarten.

<i>I</i>	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Aethyl	(62,8) 35,1	(72,3) 66,0 ¹⁾	(77,3) 41,8 39,7	(87,0) 46,4
Norm. Propyl . .	(84,8) 44,8	(94,3) 44,8 50,0	(99,3) 48,6 49,2	(109,0) 54,9
Isopropyl	(84,8) 36,0	(94,3) 44,1 45,6	(99,3) 49,4 52,9	(109,0) 58,9 54,8
Norm. Butyl . . .	(106,8) 53,8	(116,3) 55,3 55,1	—	(131,0) 64,7 65,8
Isobutyl	(106,8) 52,3 52,1	(116,3) 53,4 53,6	(121,3) 57,8 58,1	(131,0) 66,7 66,4 66,4
Tert. Butyl	(106,8) 42,2	(116,3) 51,9 51,9	—	—

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	(89,6) 49,0	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(89,6) 47,8 46,9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	(94,6) 56,7	$\begin{array}{c} \text{CHClBr} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	(116,9) 65,4
$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	(106,9) 58,4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	(106,9) 50,0	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	(99,6) 58,0	$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \text{H} \end{array}$	(84,9) 43,6
				CCl_4	(102,2) 54,3	CHBr_3	(99,9) 61,3

Die aus der Reibung berechneten Volumina sind ungefähr halb so gross, als die nach der Kopp'schen Regel abgeleiteten. Zur besseren Uebersicht habe ich in Tabelle X noch die Quotienten V_R/V_K des aus der Reibung und des nach der Kopp'schen Regel hergestellten Volumens zusammengestellt.

1) Nach Graham's bei etwa 20° C. angestellten, mit den meinen nicht unmittelbar vergleichbaren Beobachtungen (s. Lieb. Ann. Suppl. 5. p. 138. 1867). Da Graham's Beobachtungen oberhalb des Siedepunktes ausgeführt wurden, so sollte man kleinere Werthe von *I* erwarten.

Tabelle X.

$\frac{V_R}{V_K}$	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	0,69	—	—	$\frac{0,60}{0,52}$
Aethyl	0,56	—	$\frac{0,54}{0,51}$	0,53
Propyl	0,54	$\frac{0,48}{0,53}$	$\frac{0,49}{0,50}$	0,55
Isopropyl	0,43	$\frac{0,47}{0,48}$	$\frac{0,50}{0,53}$	$\frac{0,58}{0,55}$
Norm. Butyl	0,53	$\frac{0,48}{0,48}$	—	$\frac{0,50}{0,50}$
Isobutyl	$\frac{0,52}{0,52}$	$\frac{0,46}{0,46}$	$\frac{0,48}{0,48}$	$\frac{0,51}{0,51}$
Tert. Butyl	0,39	$\frac{0,45}{0,45}$	—	—

$\frac{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}_2\text{Cl}}$	0,55	$\frac{\text{CHCl}_2}{\text{CH}_3}$	$\frac{0,53}{0,53}$	$\frac{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}_2\text{Br}}$	0,60	$\frac{\text{CHClBr}}{\text{CH}_2\text{Br}}$	0,56
$\frac{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CHCl}_2}$	0,58	$\frac{\text{CH}_3}{\text{CCl}_3}$	0,50	$\frac{\text{CH}_2\text{Br}}{\text{CH}_2\text{Br}}$	0,58	$\frac{\text{CHCl}_3}{\text{CHCl}_3}$	0,51
				$\frac{\text{CCl}_4}{\text{CCl}_4}$	0,54	$\frac{\text{CHBr}_3}{\text{CHBr}_3}$	0,52

Für die Alkoholderivate ergibt sich das merkwürdige Resultat, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Quotient V_R/V_K kleiner wird, bei den Alkoholen nimmt er von 0,69 bis 0,39 ab, wenn man den Werth für Dimethylcarbinol 0,43 nicht berücksichtigt.¹⁾ Für einige Stoffe ist die Differenz nicht gross, aber immer noch auffallend genug. Für die Substitutionsproducte des Aethans ergibt sich keine einfache Beziehung. Das Mittel dieser sämtlichen Quotienten ist = 0,50; es ist dieser Werth etwas grösser als der für die Ester gefundene 0,47, aber kleiner als der für Benzol = 0,56. Da aber für die niedrig siedenden Stoffe, wie z. B. Jodmethyl durch den zu grossen Unterdruck η zu klein, folglich V_R zu gross gefunden wurde, so sind die entsprechenden, ebenfalls zu gross gefundenen Werthe des Quotienten von der Berechnung des

1) Vergl. p. 335.

Mittels auszuschliessen, wodurch dieses sich noch etwas mehr der für die Ester berechneten Zahl nähert.

Meine Beobachtungen bestätigen also die bisherige Erfahrung, dass die aus der Reibung berechneten Molecularvolumina der Dämpfe unter einander nahezu in demselben Verhältnisse stehen wie die nach Kopp's Regel berechneten Volumina der tropfbaren Flüssigkeiten.

Zum Schlusse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Lothar Meyer für die freundliche Beihülfe und für das grosse Interesse, mit welchem er stets dieser Arbeit gefolgt ist, meinen Dank sagen.

Tübingen, März 1882.

II. *Ueber Transpiration von Dämpfen; von Lothar Meyer.*

(IV. Abhandlung.)

Die Ergebnisse der vorstehenden Abhandlung erlauben, unsere bisherigen Schlussfolgerungen etwas weiter auszudehnen.

Sie bestätigen zunächst die in der zweiten Abhandlung¹⁾ gemachte Wahrnehmung, dass homologe Verbindungen auch bei sehr verschiedenem Moleculargewichte meist nahezu die gleiche Reibungsconstante besitzen. Sehen wir von den Verbindungen, welche nur 1 C im Moleculargewichte enthalten, und von einigen anderen Abweichungen ab, von denen bisher noch nicht festgestellt wurde, ob sie von Zufälligkeiten herühren, so haben wir als ungefähre Mittelwerthe:

für Alkohole	$C_nH_{2n+2}O$	$\eta = 0,000\ 142$
„ Chloride	$C_nH_{2n+1}Cl$	$\eta = 0,000\ 150$
„ Ester	$C_nH_{2n}O_2$	$\eta = 0,000\ 155$
„ Bromide	$C_nH_{2n+1}Br$	$\eta = 0,000\ 182$
„ Jodide	$C_nH_{2n+1}J$	$\eta = 0,000\ 210$

Doch dürfen wir nicht übersehen, dass die für einzelne Verbindungen gefundenen Werthe der Constante zum Theil

1) L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. 13. p. 11. 1881.

nicht unerheblich abweichen. Dieselben gehen aber so unregelmässig auseinander, dass in ihnen keine gesetzmässige Abhängigkeit von der Constitution zu entdecken ist.

Alle bisher untersuchten, nur 1 C enthaltenden Verbindungen weichen stark ab; aber während der Methylalkohol eine viel kleinere Reibung zeigt, hat sein Jodid und ebenso der Ameisensäuremethylester eine weit grössere Reibung als die Homologen. Für den secundären Propyl- und den tertiären Butylalkohol wurden erheblich grössere gefunden, für die zugehörigen Halogenverbindungen aber nicht, sodass auch hier die Art des Einflusses der Constitution zur Zeit nicht nachzuweisen ist.

Dagegen zeigt sich sehr auffallend der Einfluss, den die Natur der in der Verbindung enthaltenen Atome auf die Reibung ausübt. Auch bei ungefähr gleichem Moleculargewichte erzeugt das Jod eine viel grössere Reibung als das Brom, und dieses eine grössere als das Chlor, dessen Einfluss von dem des Hydroxyles und des Sauerstoffs in den Estern nur unerheblich abweicht. Auch die Substitutionsproducte des Aethers zeigen Aehnliches; das Brom erhöht die Reibung sehr viel mehr als das Chlor.

Vergleichen wir die auf Grund der früher gemachten Voraussetzungen berechneten Querschnitte und Volumina der Molekeln, welche bekanntlich, so lange wir die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Theilchen nicht genau kennen, nicht nach absolutem, sondern nur nach relativem Maasse anzugeben sind, so fällt zunächst auf, dass dieselben, ebenso wenig wie die Reibungsconstanten, mit den aus Graham's Beobachtungen berechneten zusammenstimmen. Denn Graham fand für Chlormethyl und Chloräthyl sehr kleine Werthe der Reibungsconstante, aus denen sehr viel grössere Werthe des Querschnittes und des Volumens sich ergeben, als wir nach Analogie der in der III. Abhandlung mitgetheilten Zahlen erwarten sollten. Ich vermag zur Zeit nicht anzugeben, worauf diese grosse Abweichung beruht, bezweifle aber nicht, dass ihre Ursache in den Beobachtungen und nicht in der Natur der Stoffe zu suchen ist. So lange dieser Punkt nicht aufgeklärt ist, scheint es mir etwas

gewagt, auf die Form der Molekeln weitgehende Schlüsse zu ziehen, zumal auch in den neuen Beobachtungen einige Verschiedenheiten vorkommen, für welche die Erklärung noch fehlt. Soviel aber lässt sich aus Tab. VIII der III. Abhandlung entnehmen, dass der Querschnitt der Molekel einer tertiären Butylverbindung kleiner ist als der der entsprechenden secundären, und dieser kleiner als der der primären. Dies ist mit den allgemein geltenden Anschauungen der Verkettung dieser Verbindungen im Einklange, da diese den tertiären eine um ein einziges Kohlenstoffatom gruppirte, daher mehr kugelförmige Structur zuschreiben. Propyl- und Isopropylverbindungen lassen dagegen keine ähnliche Regelmässigkeit erkennen; vielmehr weichen die Alkohole in demselben, die Jodide dagegen im entgegengesetzten Sinne voneinander ab. Auch dies bleibt aufzuklären.

Im übrigen bestätigen auch die neuen Beobachtungen die an den Estern $C_nH_{2n}O_2$ ¹⁾ gemachten Wahrnehmungen. Die aus der Reibung der Dämpfe berechneten Molecularvolumina stehen untereinander in nahezu demselben Verhältnisse wie die Molecularvolumina im tropfbaren Zustande bei den Siedepunkten. Werden sie in dem bisher benutzten Maasse dargestellt, so muss man sie mit etwa 2 multipliciren, um die Zahlenwerthe zu erhalten, welche das Molecularvolumen der Flüssigkeit, nach der Kopp'schen Regel berechnet, darstellen. Gleichwohl können beide Grössen nicht identisch sein, was schon daraus hervorgeht, dass das Molecularvolumen einer tropfbaren Flüssigkeit mit steigender Temperatur wächst, während die aus der Reibung des Dampfes berechnete Grösse mit steigender Temperatur sehr bedeutend abnimmt.

Die Theorie der Reibung der Gase (und Dämpfe) berechnet aus den beobachteten Bewegungserscheinungen zunächst die sogenannte Wirkungssphäre einer Molekel, d. h. denjenigen Raum, in welchen der Mittelpunkt oder Schwer-

1) In der II. Abhandlung sind einige Zahlen zu berichtigen. p. 9 und 11 ist für ameisensaures Methyl $\eta = 0,000177$ zu setzen (statt 173); p. 15 für essigsaures Aethyl $L = 5345$ und 5370 (statt 5467 und 5495) und p. 16 für denselben Stoff $Q = 33100$ und 32920 (statt 32330 und 32170).

punkt eines zweiten, mit dem ersten zusammentreffenden Theilchens nicht eindringen kann. Denken wir uns die Theilchen kugelförmig, so stellt auch die Wirkungssphäre eine Kugel dar, deren Halbmesser gleich dem kleinstmöglichen Abstände der Mittelpunkte zweier zusammenstossender Theilchen, also gleich dem doppelten Halbmesser, d. i. gleich dem Durchmesser eines Theilchens ist. Die Wirkungssphäre ist folglich gleich dem achtfachen Molecularvolumen; oder der achte Theil der Wirkungssphäre ist der Raum, in welchen bei keinem Zusammenstoss irgend ein Punkt eines anderen Theilchens hineindringt. Der so berechnete Raum erweist sich nun mit der Temperatur sehr stark veränderlich, und zwar wird er mit steigender Temperatur kleiner. Nach dem bisher benutzten Maasse gemessen, ist er z. B. für Benzol¹⁾:

bei 16,8°	71,0°	80,4°	85,8° C.
$V = 127$	68,5	56,4	50,1

Für dieses auffallende Verhalten sind bekanntlich verschiedene Erklärungen versucht worden.²⁾ Stefan nahm an, die Theilchen seien elastisch und würden beim Zusammenstosse um so mehr zusammengedrückt, je grösser ihre Geschwindigkeit, also je höher die Temperatur sei. O. E. Meyer nahm zunächst an, in das durch die höhere Temperatur gelockerte Gefüge der zusammengesetzten Molekel dringe eine andere um so tiefer ein, je grösser die beiderseitige Geschwindigkeit sei; bevorzugte aber später die an sich einfachere Annahme, dass mit steigender Temperatur die Theilchen in Wirklichkeit kleiner würden. Wenn nicht die Annahme einer durch den leeren Raum hindurch wirkenden Anziehung Bedenken erregte, so könnte man wohl auch annehmen, die Wirkungssphäre sei derjenige Raum, innerhalb dessen die Molecularattraction sich geltend mache, durch den aber ein anderes Theilchen um so leichter und um so näher dem Mittelpunkte hindurchgehen könne, ohne in seiner Bewegung gehemmt zu werden, je grösser seine Geschwindigkeit sei. Die in der

1) L. Meyer, Wied. Ann. 7. p. 533. 1879.

2) s. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, p. 121.

vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte Thatsache, dass die Reibung mehr von der Qualität als von der Quantität der in der Molekel enthaltenen Atome abhängt, könnte vielleicht für eine solche Auffassung angeführt werden.

Wir würden der Lösung der Frage nach der Vergrößerung der Wirkungssphäre mit steigender Temperatur vielleicht einen Schritt näher kommen, wenn es gelänge, die Reibung eines Gases mit einatomigen Molekeln, des Quecksilberdampfes, auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen.

Möge man aber jetzt oder künftig die eine oder die andere Erklärung vorziehen, so geht aus den bisher angestellten Beobachtungen so viel hervor, dass die Grösse und die Form der Theilchen sich um so mehr geltend machen wird, je näher die Theilchen einander kommen. Wir dürfen daher um so eher hoffen, Schlüsse auf dieselben ziehen zu können, bei je höherer Temperatur wir die Reibung der Gase und Dämpfe untersuchen. Da aber verschiedene Stoffe nicht bei jeder beliebigen Temperatur vergleichbar sind, so wird man auch hier stets Temperaturen gleicher Dampfspannung oder vielleicht die kritischen Temperaturen einhalten müssen. Die technischen Schwierigkeiten der Untersuchung dürften dadurch jedoch nicht unerheblich gesteigert werden.

Tübingen, April 1882.

III. Allgemeine Formeln für die Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Krystallen durch die Beobachtung der Biegung und Drillung von Prismen; von W. Voigt.

(Fortsetzung von p. 321).

Bestimmung des Biegungs- und Torsionscoefficienten durch die Elasticitätsconstanten des Krystalles.

Ableitung der allgemeinen Werthe.

Die allgemeinen Ausdrücke für die Biegungs- und Torsionscoefficienten:

$$E = \frac{\Sigma_{33}}{\Pi}, \quad T = \frac{\Sigma_{00}}{\Pi}$$

sind zwar durch die vorstehenden Untersuchungen abgeleitet, aber die Determinanten, durch welche Π und Σ sich bestimmen, sind dabei von den Coëfficienten des Systemes (0) (p. 276) genommen d. h. von denjenigen, in denen sich die Molecularkräfte ausdrücken, wenn man sie auf ein im Krystall beliebiges Coordinatensystem bezieht. Sie sind also vorläufig für die Anwendung noch unbrauchbar, und es bietet sich die Aufgabe, sie in die eigentlichen Elasticitätsconstanten des Krystalles, d. h. in diejenigen Grössen, in denen sich die Molecularcomponenten ausdrücken, wenn man sie auf die Hauptaxen des Krystalles bezieht, umzurechnen. Die directe Ausführung dieser Rechnung wäre wohl unmöglich; beispielsweise enthält die Determinante Π 437 Glieder 6. Grades in den 21 Grössen $AB\dots$; jeder Factor jedes Gliedes aber ist eine lineare Function der 21 Elasticitätsconstanten $ABC\dots$. Dagegen geht die allgemeine Umformung mit Hülfe einiger Sätze über Determinanten sehr leicht durchzuführen.

Es war oben (p. 276) gesetzt:

$$\begin{aligned} x &= x^0 \alpha_1 + y^0 \beta_1 + z^0 \gamma_1, & \text{also auch} & \quad u = u^0 \alpha_1 + v^0 \beta_1 + w^0 \gamma_1 \\ y &= x^0 \alpha_2 + y^0 \beta_2 + z^0 \gamma_2, & & \quad v = u^0 \alpha_2 + v^0 \beta_2 + w^0 \gamma_2 \\ z &= x^0 \alpha_3 + y^0 \beta_3 + z^0 \gamma_3, & & \quad w = u^0 \alpha_3 + v^0 \beta_3 + w^0 \gamma_3 \end{aligned}$$

und hieraus folgt, wenn man, wie bisher, setzt:

$$x_x = \frac{\partial u}{\partial x} \quad y_y = \frac{\partial v}{\partial y} \quad z_z = \frac{\partial w}{\partial z}$$

$$x_y = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \quad y_z = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \quad z_x = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}:$$

$$x_x^0 = x_x \alpha_1^2 + y_y \alpha_2^2 + z_z \alpha_3^2 + x_y \alpha_1 \alpha_2 + y_z \alpha_2 \alpha_3 + z_x \alpha_3 \alpha_1$$

$$y_y^0 = x_x \beta_1^2 + y_y \beta_2^2 + z_z \beta_3^2 + x_y \beta_1 \beta_2 + y_z \beta_2 \beta_3 + z_x \beta_3 \beta_1$$

$$z_z^0 = x_x \gamma_1^2 + y_y \gamma_2^2 + z_z \gamma_3^2 + x_y \gamma_1 \gamma_2 + y_z \gamma_2 \gamma_3 + z_x \gamma_3 \gamma_1$$

$$\begin{aligned} x_y^0 &= x_x 2 \alpha_1 \beta_1 + y_y 2 \alpha_2 \beta_2 + z_z 2 \alpha_3 \beta_3 + x_y (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) \\ &\quad + y_z (\alpha_2 \beta_3 + \beta_2 \alpha_3) + z_x (\alpha_3 \beta_1 + \beta_3 \alpha_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y_z^0 &= x_x 2 \beta_1 \gamma_1 + y_y 2 \beta_2 \gamma_2 + z_z 2 \beta_3 \gamma_3 + x_y (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2) \\ &\quad + y_z (\beta_2 \gamma_3 + \gamma_2 \beta_3) + z_x (\beta_3 \gamma_1 + \gamma_3 \beta_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_x^0 &= x_x 2 \gamma_1 \alpha_1 + y_y 2 \gamma_2 \alpha_2 + z_z 2 \gamma_3 \alpha_3 + x_y (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2) \\ &\quad + y_z (\gamma_2 \alpha_3 + \alpha_2 \gamma_3) + z_x (\gamma_3 \alpha_1 + \alpha_3 \gamma_1) \end{aligned}$$

6.

Dies sind die allgemeinen Substitutionsformeln.

Ich setze dafür kürzer:

$$x_1 = \xi_1 \gamma_{11} + \xi_2 \gamma_{12} + \xi_3 \gamma_{13} + \xi_4 \gamma_{14} + \xi_5 \gamma_{15} + \xi_6 \gamma_{16} = \sum_v \xi_v \gamma_{1v} \quad 6'.$$

und füge dazu das umgekehrte System:

$$\xi_1 = x_1 c_{11} + x_2 c_{21} + x_3 c_{31} + x_4 c_{41} + x_5 c_{51} + x_6 c_{61} = \sum_i x_i c_{i1}, \quad 7'.$$

wo die c aus den γ leicht zu bilden sind, da das System (6) orthogonal wird, wenn man in ihm auf beiden Seiten statt $x_y y_z z_x$ jedesmal $(x_y/\sqrt{2})$, $(y_z/\sqrt{2})$, $(z_x/\sqrt{2})$ als Variable nimmt; daraus folgt dann:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= x_1 \alpha_1^2 + x_2 \beta_1^2 + x_3 \gamma_1^2 + x_4 \alpha_1 \beta_1 + x_5 \beta_1 \gamma_1 + x_6 \gamma_1 \alpha_1 \\ \xi_2 &= x_1 2\alpha_1 \alpha_2 + x_2 2\beta_1 \beta_2 + x_3 2\gamma_1 \gamma_2 + x_4 (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) \\ &\quad + x_5 (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2) + x_6 (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2) \end{aligned} \right\} \quad 7.$$

Mittelst dieser Substitutionen werde ich nun nicht die Molecularcomponenten, sondern ihr auf p. 275 definirtes Potential F umformen, das, auf das willkürliche Axensystem bezogen, lautet:

$$\begin{aligned} 2F &= A x_x^2 + A' y_y^2 + A'' z_z^2 + \epsilon' x_y^2 + \epsilon y_z^2 + \epsilon z_x^2 \\ &+ 2 [B y_y z_z + \Gamma z_z x_x + \Delta x_x y_y + \delta x_y y_z + \eta_1 x_y z_z + \theta y_z z_x \\ &+ x_x (\alpha z_x' + \alpha' y_z + \alpha'' x_y) + y_y (\beta z_x + \beta' y_z + \beta' x_y), \\ &\quad + z_z (\gamma z_x + \gamma' y_z + \gamma'' x_y)]. \end{aligned}$$

Dies setze ich abgekürzt für das Folgende:

$$2F = \sum_{\mu\nu} \alpha_{\mu\nu} \xi_\mu \xi_\nu,$$

wo die Summe über alle Combinationen $\mu\nu$ der Zahlen $1 \dots 6$ mit Wiederholungen zu nehmen ist. Analog gestaltet sich der Ausdruck von F auf das Hauptaxensystem bezogen; die $ABC\dots$ (resp. a_{hk}) treten an Stelle der $AB\Gamma\dots$ (resp. $\alpha_{\mu\nu}$), und $x_x^0\dots$ (resp. x_h) an Stelle von $x_x\dots$ (resp. ξ_μ); darum kürze ich auch die „Normalform“ ab in:

$$2F = \sum_{hk} a_{hk} x_h x_k.$$

Die Functionaldeterminanten dieser beiden quadratischen Formen sind dann die auf p. 276 definirten Grössen Π und P , nämlich für die ursprüngliche:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \sum \pm a_{11} \dots a_{nn} = P^1),$$

für die transformirte:

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} & \dots & \alpha_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_{n1} & \dots & \alpha_{nn} \end{vmatrix} = \sum \pm \alpha_{11} \dots \alpha_{nn} = \Pi.$$

Es gilt dann der Satz ²⁾, dass die Determinante P der gegebenen Form, multiplicirt mit dem Quadrat der Determinante der Substitution (ich nenne sie ρ) die Determinante Π der transformirten Form ergibt. Da unsere Substitution (6) wegen der erwähnten Aehnlichkeit mit einer orthogonalen die Eigenschaft hat, dass:

$$\rho = \pm 1$$

ist, so folgt $\Pi = P$, und damit ist der Nenner der Biegungs- und Drillungscoefficienten bereits in den Elasticitätsconstanten ausgedrückt.

Ich nehme nun die Zähler vor, welche Partialdeterminanten von Π sind.

Hierzu ist zu bedenken, dass die beiden Formen von F durch die Substitution (6) auseinander erhalten sind, also da:

$$2F = \sum_{hk} a_{hk} x_h x_k = \sum_{\mu\nu} \alpha_{\mu\nu} \xi_\mu \xi_\nu$$

sein soll, und: $x_n = \sum_\nu \xi_\nu \gamma_{n\nu}$ ist, folgt:

$$2F = \sum_{hk} a_{hk} \sum_\nu \xi_\nu \gamma_{k\nu} \sum_\mu \xi_\mu \gamma_{h\mu} = \sum_{\mu\nu} \alpha_{\mu\nu} \xi_\mu \xi_\nu;$$

d. h.: $\alpha_{\mu\nu} = \sum_{hk} a_{hk} \gamma'_{h\mu} \gamma'_{k\nu},$

oder, indem ich einführe

$$\sum_k a_{hk} \gamma'_{k\nu} = b_{h\nu},$$

1) Diese kurze Bezeichnung der Determinanten benutze ich auch weiterhin; zugleich nehme ich statt 6×6 Elementen zunächst allgemein $n \times n$.

2) Baltzer, Determinanten, § 14, 3. Anm. 1870.

auch:

$$\alpha_{\mu\nu} = \sum_h b_{h\nu} \gamma_{h\mu}.$$

Nun gilt (wenn man statt 6 allgemein n Variable x hat) der Satz¹⁾, dass die Determinante m . Grades ($m < n$):

$$\Delta = \sum \pm \alpha_{aa_1} \alpha_{bb_1} \alpha_{cc_1} \dots$$

wo $\alpha_{aa_1} \dots$ specielle beliebige Werthe der $\alpha_{\mu\nu}$ sind, den Werth besitzt:

$$\Delta = \sum_{u,v,\dots} \left[\sum \pm \gamma_{ua} \gamma_{vb} \gamma_{wc} \dots \sum \pm b_{ua_1} b_{vb_1} b_{wc_1} \dots \right],$$

worin die Summe \sum zu nehmen ist über alle Combinationen der n Zahlen 1 2 zu je m mit Wiederholungen. Dabei mag sowohl $abc\dots$ als uvw in cyclischer Reihenfolge geordnet sein.

Unter Rücksicht auf den Werth von $b_{h\nu}$ kann man diesen Satz noch einmal anwenden und erhält:

$$\Delta = \sum \pm \alpha_{aa_1} \alpha_{bb_1} \alpha_{cc_1} \dots \\ = \sum_{u,v,\dots} \left[\sum \pm \gamma_{ua} \gamma_{vb} \gamma_{wc} \dots \sum_{u_1,v_1,\dots} \left(\sum \pm \gamma_{u_1 a_1} \gamma_{v_1 b_1} \gamma_{w_1 c_1} \dots \sum \pm a_{u_1 u} a_{v_1 v} a_{w_1 w} \dots \right) \right].$$

Dies allgemeine Resultat vereinfacht sich bedeutend, wenn man es auf den vorliegenden Fall anwendet, wo $m = n - 1$ ist, und die Substitution (6) die erwähnte Verwandtschaft mit einer orthogonalen hat.

Für die Coëfficienten einer orthogonalen Substitution $d_{11} \dots d_{nn}$ gilt nämlich der Satz²⁾:

$$\varrho \begin{vmatrix} d_{11} & \dots & d_{1m} \\ & & \\ d_{m1} & \dots & d_{mm} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} d_{m+1,m+1} & \dots & d_{m+1,n} \\ & & \\ d_{nm+1} & \dots & d_{nn} \end{vmatrix}$$

$$\text{oder: } \varrho \sum \pm d_{11} \dots d_{mm} = \sum \pm d_{m+1,m+1} \dots d_{nn}.$$

Hierbei können die Reihen und Columnen der Coëfficienten in den Substitutionsgleichungen beliebig angeordnet sein.

Dieser Satz wird in unserem Falle, wo gewisse Reihen

1) Baltzer, l. c. § 5, 1.

2) Baltzer, l. c. § 14, 5 VI.

und Columnen der Coëfficienten γ des Systems (6') mit $\sqrt{2}$ oder $1/\sqrt{2}$ multiplicirt werden müssen, damit sie die Eigenschaft der Orthogonalität erhalten, so lauten:

$$\varrho \begin{vmatrix} \gamma_{11} & \dots & \gamma_{1m} \\ \gamma_{m1} & \dots & \gamma_{mm} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_{m+1, m+1} & \dots & c_{m+1, n} \\ c_{n, m+1} & \dots & c_{nn} \end{vmatrix}$$

oder:
$$\varrho \sum \pm \gamma_{11} \dots \gamma_{mm} = \sum \pm c_{m+1, m+1} \dots c_{nn},$$

worin die c die Coëfficienten des Systems (7') bezeichnen.

Ist $n - m < m$, so wird (da $\varrho = \pm 1$ ist) hierdurch eine complicirtere Determinante auf eine einfachere reducirt, ist $n - m = 1$ sogar auf ein einziges Glied:

$$\varrho \sum \pm \gamma_{11} \dots \gamma_{n-1, n-1} = c_{nn} \cdot 1)$$

Hierin sind die Indices auf der linken Seite nach der obigen Bemerkung beliebige $n - 1$ der im ganzen n Zahlen und n derjenige, der auf der linken Seite in der Formel nicht vorkommt. Wende ich dies auch auf unseren Fall an, wo die Indices links nicht gerade $1 \dots 5$ sind, sondern z. B. $uvw \dots$ und $abc \dots$, und bezeichne den in dieser Reihe an erster Stelle nicht vorkommenden mit z , den an zweiter mit i und führe für die zwei Reihen $u_1 v_1 w_1 \dots$ und $a_1 b_1 c_1 \dots$ in demselben Sinne z_1 und i_1 ein, so ist, da $abc \dots$ und $uvw \dots$ cyclisch geordnet sind:

$$\sum \pm \gamma_{ua} \gamma_{vb} \gamma_{wc} \dots = c_{zi} \cdot (-1)^{z+i}; \quad \varrho \sum \pm \gamma_{u_1 a_1} \gamma_{v_1 b_1} \gamma_{w_1 c_1} \dots = c_{z_1 i_1} \cdot (-1)^{z_1 + i_1},$$

und es folgt, da $\varrho^2 = 1$ ist:

$$A = \sum \pm a_{a_1} a_{b_1} \dots = \sum_{u,v \dots} \sum_{u_1, v_1 \dots} \left(c_{zi} c_{z_1 i_1} \sum \pm a_{u u_1} a_{v v_1} a_{w w_1} \dots \right)$$

Endlich sind, da $m = n - 1$ ist, die beiden noch übrigen Determinanten, abgesehen vom Vorzeichen, die Coëfficienten bestimmter Elemente in den Determinanten Π und P , nämlich:

$$\sum \pm a_{u u_1} a_{v v_1} a_{w w_1} \dots = S_{zz} \cdot (-1)^{z+z_1}$$

1) Vgl. Baltzer, l. c. § 14, 5 IV.

und: $\sum \pm \alpha_{aa_i} \alpha_{bb_i} \alpha_{cc_i} \dots = \Sigma_{ii_i} \cdot (-1)^{i+i_i}$.

Daher erhalten wir das Resultat der allgemeinen Umformung:

$$\Sigma_{ii_i} = \sum_z \sum_{z_i} c_{zi} c_{z_i i_i} S_{zz_i}, \quad 8.$$

denn an Stelle der Summe über alle Combinationen $uvw \dots$, $u_1 v_1 w_1 \dots$ tritt nun eine über alle diejenigen Zahlen, die bei jeder bestimmten Combination zu $n-1$ (resp. 5) von den sämtlichen n (resp. 6) Zahlen fehlen.

Die Doppelsumme ist mit Wiederholungen zu nehmen, die Grössen c sind, wie erwähnt, die Substitutionscoefficienten des Systems (7).

Es erscheint hiernach jeder der Coefficienten Σ in der Determinante Π der transformirten Form für F als eine lineare Function aller 21 Coefficienten S in der Determinante P der ursprünglichen Form, und demgemäss werden die Biegungs- und Drillungsconstanten im allgemeinsten Fall durch die Summe von 21 Gliedern, jedes multiplicirt mit einer trigonometrischen Function, gegeben sein; der Nenner P ist frei von trigonometrischen Grössen. Allgemein lässt sich über dieselben nur wenig sagen.

Es ist (p. 293):

$$E = \frac{\Sigma_{33}}{\Pi} = \frac{1}{P} \sum_z \sum_{z_i} c_{z3} c_{z_i 3} S_{zz_i};$$

bildet man diese Summen, so bemerkt man, dass 2×6 trigonometrische Factoren identisch sind; demzufolge reducirt sich die Anzahl der Glieder auf 15, und es ist:

$$\begin{aligned} E \cdot P = & S_{11} \alpha_3^4 + S_{22} \beta_3^4 + S_{33} \gamma_3^4 \\ & + (S_{44} + 2S_{12}) \alpha_3^2 \beta_3^2 + (S_{55} + 2S_{23}) \beta_3^2 \gamma_3^2 + (S_{66} + 2S_{31}) \gamma_3^2 \alpha_3^2 \\ & + 2\alpha_3^3 (S_{14} \beta_3 + S_{16} \gamma_3) + 2\beta_3^3 (S_{24} \alpha_3 + S_{25} \gamma_3) + 2\gamma_3^3 (S_{35} \beta_3 + S_{36} \alpha_3) \\ & + 2\alpha_3^2 \beta_3 \gamma_3 (S_{15} + S_{46}) + 2\beta_3^2 \alpha_3 \gamma_3 (S_{26} + S_{45}) + 2\gamma_3^2 \beta_3 \alpha_3 (S_{34} + S_{56}). \end{aligned} \quad 9.$$

Eine weitere Reduction der Anzahl ist allgemein nicht mehr möglich, es besteht zwar die Relation:

$$\alpha_3^2 + \beta_3^2 + \gamma_3^2 = 1,$$

aber sie ist in dieser Hinsicht nicht verwertbar.

Es ist also für das allgemeinste (triklinische) Krystall-

system möglich, durch Biegungsbeobachtungen 15 Aggregate der 21 Elasticitätsconstanten zu bestimmen.

Der Torsionscoefficient ist (p. 328) gegeben durch:

$$T = \frac{\Sigma_{\theta\theta}}{11} = \frac{1}{P} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha\beta} c_{\alpha\beta} S_{\theta\theta};$$

in dieser Summe werden keine zwei trigonometrischen Coefficienten gleich; man erhält daher:

$$\begin{aligned} T \cdot P = & (4\alpha_3^2 \alpha_1^2 S_{11} + 4\beta_3^2 \beta_1^2 S_{22} + 4\gamma_3^2 \gamma_1^2 S_{33} \\ & 2(S_{44} + 4S_{12})\alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1 + 2(S_{55} + 4S_{23})\beta_3 \beta_1 \gamma_3 \gamma_1 + 2(S_{66} + 4S_{31})\alpha_3 \alpha_1 \gamma_3 \gamma_1) \\ & + 2(\alpha_3 \beta_1 + \beta_3 \alpha_1)(2S_{14} \alpha_3 \alpha_1 + 2S_{24} \beta_3 \beta_1 + (2S_{34} + S_{56})\gamma_3 \gamma_1) \\ & + 2(\gamma_3 \alpha_1 + \alpha_3 \gamma_1)(2S_{16} \alpha_3 \alpha_1 + (2S_{26} + S_{45})\beta_3 \beta_1 + 2S_{36} \gamma_3 \gamma_1) \\ & + 2(\beta_3 \gamma_1 + \gamma_3 \beta_1)((2S_{15} + S_{46})\alpha_3 \alpha_1 + 2S_{25} \beta_3 \beta_1 + 2S_{35} \gamma_3 \gamma_1) \\ & + S_{44}(\alpha_3^2 \beta_1^2 + \beta_3^2 \alpha_1^2) + S_{55}(\beta_3^2 \gamma_1^2 + \gamma_3^2 \beta_1^2) + S_{66}(\gamma_3^2 \alpha_1^2 + \alpha_3^2 \gamma_1^2) \\ & 2S_{45}(\beta_3^2 \alpha_1 \gamma_1 + \beta_1^2 \alpha_3 \gamma_3) + 2S_{46}(\alpha_3^2 \beta_1 \gamma_1 + \alpha_1^2 \beta_3 \gamma_3) + 2S_{56}(\gamma_3^2 \alpha_1 \beta_1 + \gamma_1^2 \alpha_3 \beta_3) \end{aligned} \quad 10.$$

Aber zwischen den Coefficienten der ersten, und einer jeden der drei nächsten Klammern besteht je eine aus $\alpha_3 \alpha_1 + \beta_3 \beta_1 + \gamma_3 \gamma_1 = 0$ folgende homogene Relation, welche gestattet, einen Coefficienten durch die übrigen auszudrücken, und demzufolge die Anzahl Glieder auf 17 zu reduciren.

Siebzehn Aggregate der Elasticitätsconstanten sind also durch Torsionsbeobachtungen zu bestimmen. Hierunter sind sechs, z. B.:

$$S_{44}, \quad S_{55}, \quad S_{66}, \quad S_{45}, \quad S_{46}, \quad S_{56},$$

von den in der Formel für E vorkommenden unabhängig, und daher gestattet die Combination von Biegungs- und Drillungsbeobachtungen die Bestimmung aller 21 Coefficienten S/P und demgemäss aller 21 Elasticitätsconstanten für das allgemeinste (triklinische) Krystallsystem. Denn es bestehen, wenn ich die Coefficienten im elastischen Potential wie auf p. 400 wieder durch a_{hk} bezeichne, zu dieser letzten Berechnung sechs Gleichungen der Form:

$$a_{h1} S_{h1} + a_{h2} S_{h2} + a_{h3} S_{h3} + \dots + a_{h6} S_{h6} = P,$$

und 15 von der Form:

$$a_{h1} S_{k1} + a_{h1} S_{k2} + a_{h3} S_{k3} \dots + a_{h6} S_{k6} = 0.^1)$$

1) Vgl. Baltzer, l. c. § 3, 3.

Sind alle S/P bestimmt, so folgen hieraus die sämtlichen α d. h. die Elasticitätsconstanten.

Anwendungen auf bestimmte Krystallsysteme.

1) Die dreifach symmetrischen Krystallsysteme. Zu den Systemen mit dreifacher Symmetrie zählt, wie oben erörtert, das rhombische, quadratische, hexagonale und reguläre Krystallsystem. Das allgemeinste System Constanten für diese alle ist:

$$\begin{array}{cccccc} A & D & C & 0 & 0 & 0 \\ D & A' & B & 0 & 0 & 0 \\ C & B & A'' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e'' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e \end{array}$$

Und hieraus folgen die Werthe für P und die S , für welche ich sogleich geeignete Abkürzungen einführe:

$$P = ee'e'' \begin{vmatrix} A & D & C \\ D & A' & B \\ C & B & A'' \end{vmatrix} = ee'e''r,$$

$$S_{11} = ee'e'' \begin{vmatrix} A' & B \\ B & A'' \end{vmatrix} = ee'e''s_1; \quad S_{22} = ee'e'' \begin{vmatrix} A & C \\ C & A'' \end{vmatrix} = ee'e''s_2;$$

$$S_{33} = ee'e'' \begin{vmatrix} A & D \\ D & A' \end{vmatrix} = ee'e''s_3$$

$$S_{44} = e'er; \quad S_{55} = ee''r; \quad S_{66} = e'e''r;$$

$$S_{12} = S_{21} = -ee'e'' \begin{vmatrix} A'' & C \\ B & D \end{vmatrix} \cdot S_{23} = S_{32} = -ee'e'' \begin{vmatrix} A & D \\ C & B \end{vmatrix}; \\ = -ee'e''s_6 \qquad \qquad \qquad = -ee'e''s_5$$

$$S_{31} = S_{13} = -ee'e'' \begin{vmatrix} A & B \\ D & C \end{vmatrix} \cdot \\ = -ee'e''s_4$$

Die übrigen verschwinden.

Um zunächst den Biegungscoefficienten zu erhalten, ist nach Gleichung (9) zu bilden:

$$E = \frac{1}{r} (s_1 \alpha_3^4 + s_2 \beta_3^4 + s_3 \gamma_3^4) \\ + \left(\frac{1}{e'} - \frac{2s_6}{r} \right) \alpha_3^2 \beta_3^2 + \left(\frac{1}{e'} - \frac{2s_5}{r} \right) \beta_3^2 \gamma_3^2 + \left(\frac{1}{e} - \frac{2s_4}{r} \right) \gamma_3^2 \alpha_3^2.$$

E findet sich also (p. 294 entsprechend) nur von der Richtung der Prismenaxe gegen den Krystall abhängig.

Analog gibt sich der Torsionscoëfficient nach Gleichung (10):

$$\begin{aligned} T = & \frac{4}{r} (s_1 \alpha_3^2 \alpha_1^2 + s_2 \beta_3^2 \beta_1^2 + s_3 \gamma_3^2 \gamma_1^2) \\ & - \frac{8}{r} (s_6 \alpha_1 \alpha_3 \beta_1 \beta_3 + s_5 \beta_1 \beta_3 \gamma_1 \gamma_3 + s_4 \gamma_1 \gamma_3 \alpha_1 \alpha_3) \\ & + \frac{(\alpha_3 \beta_1 + \alpha_1 \beta_3)^2}{e''} + \frac{(\beta_3 \gamma_1 + \gamma_3 \beta_1)^2}{e'} + \frac{(\gamma_3 \alpha_1 + \alpha_3 \gamma_1)^2}{e}. \end{aligned}$$

Hierin sind $\alpha_3 \beta_3 \gamma_3$ die Richtungscosinus der Längsaxe, $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1$ die der grösseren Querdimension des tordirten rechteckigen Prismas gegen die Krystallaxen. (Für den Fall des elliptischen Querschnittes entspricht $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1$ der Richtung der Axe $2a$, und es kommt noch ein zweiter Coëfficient Σ_{55}/Π in Betracht, der statt $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1$ die $\alpha_2 \beta_2 \gamma_2$ enthält, welche die Richtung der Ellipsenaxe $2b$ bestimmen.)

Es folgen endlich noch die Coëfficienten, welche die im allgemeinsten Falle eintretende Nebendilatation — Biegung bei der Drillung und umgekehrt — geben, und deren Verschwinden das Vorhandensein der reinen Biegung und reinen Torsion bedingt; ich nenne sie Θ_1 und Θ_2 . Es ist dann:

$$\begin{aligned} \Theta_1 = \frac{\Sigma_{36}}{\Pi} = & \frac{2}{r} (s_1 \alpha_3^3 \alpha_1 + s_2 \beta_3^2 \beta_1 + s_3 \gamma_3^3 \gamma_1) \\ & + \alpha_3 \beta_3 (\alpha_3 \beta_1 + \beta_3 \alpha_1) \left(\frac{1}{e''} - \frac{2s_6}{r} \right) + \beta_3 \gamma_3 (\beta_3 \gamma_1 + \gamma_3 \beta_1) \left(\frac{1}{e'} - \frac{2s_5}{r} \right) \\ & + \gamma_3 \alpha_3 (\gamma_3 \alpha_1 + \alpha_3 \gamma_1) \left(\frac{1}{e} - \frac{2s_4}{r} \right), \end{aligned}$$

und daraus ergibt sich $\Theta_2 = \Sigma_{35}/\Pi$ durch Vertauschung von $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1$ mit $\alpha_2 \beta_2 \gamma_2$.

Diese allgemeinen Formeln vereinfachen sich nun theilweise sehr erheblich für die specielleren Systeme.

a) Quadratisches Krystallsystem, charakterisirt durch $C = B$, $A = A'$, $e = e'$; hier ist also:

$$\begin{aligned} s_1 = s_2 = & A A'' - B^2; \quad s_3 = A^2 - D^2, \\ s_4 = s_5 = & (A - D) B, \quad s_6 = A'' D - B^2, \\ r = & (A - D) (A'' (A + D) - 2B^2) \end{aligned}$$

Demgemäss wird:

$$\begin{aligned}
E &= \gamma_3^4 \frac{A+D}{A''(A+D)-2B^2} - \gamma_3^2(1-\gamma_3^2) \left(\frac{2B}{A''(A+D)-2B^2} - \frac{1}{e} \right) \\
&+ (1-\gamma_3^2)^2 \frac{AA''-B^2}{(A-D)(A''(A+D)-2B^2)} + \alpha_3^2 \beta_3^2 \left(\frac{1}{e''} - \frac{2}{A-D} \right) \\
T &= \frac{1}{e} + \gamma_3^2 \left(\frac{1}{e''} - \frac{1}{e} \right) \\
&+ 4\gamma_1^2 \gamma_3^2 \left[\frac{(A-D)(A+D+2B)-A''D+B^2}{(A-D)(A''(A+D)-2B^2)} + \frac{1}{2e''} - \frac{1}{e} \right] \\
&+ 2(\alpha_1^2 \alpha_1^2 + \beta_3^2 \beta_1^2) \left(\frac{2}{A-D} - \frac{1}{e''} \right). \\
\Theta_1 &= 2\gamma_1 \gamma_3 \left[\left(\frac{1}{2e} - \frac{B(A-D) + (AA''-B^2)}{(A-D)(A''(A+D)-2B^2)} \right) \right. \\
&\quad \left. - \gamma_3^2 \left(\frac{1}{e} - \frac{(A-D)(A+D+2B) + AA''-B^2}{(A-D)(A''(A+D)-2B^2)} \right) \right] \\
&+ \left(\frac{1}{e''} - \frac{2}{A-D} \right) \alpha_3 \beta_3 (\beta_3 \alpha_1 + \alpha_3 \beta_1).
\end{aligned}$$

Analog Θ_2 . Beide verschwinden für die Richtung der Hauptaxen, für die resp. $\gamma_3 = 1$, $\alpha_3 = \beta_3 = 0$, oder $\beta_3 = 1$, $\gamma_3 = \alpha_3 = 0$ oder $\alpha_3 = 1$, $\beta_3 = \gamma_3 = 0$ ist. Ferner auch noch, wie allgemein gezeigt, für die übrigen Richtungen, die normal zu Symmetrieebenen stehen, also die Halbirungslinien der Winkel, zwischen der X - und Y -Axe; für diese ist $\gamma_3 = 0$, $\alpha_3 = \pm \beta_3$, also $\alpha_1 \mp \beta_1 = 0$, $\alpha_2 \mp \beta_2 = 0$. In der That macht dies beide Θ zu Null. Aber diese Richtungen der Prismenaxe sind die einzigen, für welche reine Biegung und reine Torsion stattfindet.

b) Hexagonales System, vom vorigen nur verschieden durch die Relation $e'' = (A-D)/2$. In den drei letzten Gleichungen fallen also hierfür die letzten Glieder hinweg, und es kommt dadurch eine bemerkenswerthe Vereinfachung. Denn erstens zeigt sich der Elasticitätscoefficient nur noch von γ_3 abhängig, ist also rings um die krystallographische Hauptaxe constant; zweitens enthält der Torsionscoefficient nur $\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3$. ändert sich also ebenfalls nicht, wenn man das Prisma, während diese Grössen ihre Werthe behalten, durch Drehung um die Hauptaxe in andere Lagen bringt. Endlich aber

werden die Θ nicht nur die für früher (p. 288) besprochenen Lagen $= 0$, sondern für $\gamma_3 = 0$ bei beliebigen Werthen $\alpha_3 \beta_3 \gamma_1 \dots$, also kommt hier ausser in der Hauptaxe noch für jede Lage der Prismenaxe in der Aequatorebene bei beliebiger Lage der Seitenkanten reine Biegung und reine Torsion zu Stande.

c) Reguläres System, aus dem quadratischen folgend durch $A = A''$, $B = D$, $e = e''$.

Demgemäss wird:

$$E = \left(\frac{1}{2e} - \frac{B}{(A-B)(A+2B)} \right) - \left(\frac{1}{2e} - \frac{1}{A-B} \right) (\alpha_3^4 + \beta_3^4 + \gamma_3^4),$$

$$T = \frac{1}{e} - 4 \left(\frac{1}{2e} - \frac{1}{A-B} \right) (\alpha_3^2 \alpha_1^2 + \beta_3^2 \beta_1^2 + \gamma_3^2 + \gamma_1^2),$$

$$\Theta_1 = -2 \left(\frac{1}{2e} - \frac{1}{A-B} \right) (\alpha_3^3 \alpha_1 + \beta_3^3 \beta_1 + \gamma_3^3 \gamma_1),$$

$$\Theta_2 = 2 - \left(\frac{1}{2e} - \frac{1}{A-B} \right) (\alpha_3^3 \alpha_2 + \beta_3^3 \beta_2 + \gamma_3^3 \gamma_2).$$

Diese Formel für den Elasticitätscoëfficienten ist mit der Neumann'schen¹⁾ identisch. Desgleichen reducirt sich diese Torsionsformel mit der von Hrn. Geh. Rath Neumann gegebenen²⁾ auf dieselbe Grenze, wenn man die kleinere Querdimension des Prismas neben der grösseren vernachlässigt, — genau so wie die Saint-Venant'sche durch das gleiche Verfahren zur Cauchy'schen wird.³⁾

Die Werthe der Grössen Θ zeigen, dass reine Biegung und Torsion ausser in den allgemein gefundenen Lagen der Würfel- und Granatoëdernormalen, für die resp. $\gamma_3 = 1$, $\gamma_2 = \gamma_1 = \alpha_3 = \beta_3 = 0$ und $\gamma_3 = 0$, $\alpha_3 = \beta_3$ und $\alpha_3 \alpha_2 + \beta_3 \beta_2 = \alpha_3 \alpha_1 + \beta_3 \beta_1 = 0$ ist, und welche normal auf Symmetrieebenen des Krystalls stehen, auch für die Lage der Prismenaxe in der Octaëdernormalen stattfindet. Für $\alpha_3 = \beta_3 = \gamma_3$ verschwinden die beiden Θ nämlich für alle Werthe $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1$, $\alpha_2 \beta_2 \gamma_2$, weil dann $\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1 = \alpha_2 + \beta_2 + \gamma_2 = 0$ ist.

2) Das rhomboëdrische System. Die Werthe von ET und Θ für das allgemeine einfach symmetrische (mono-

1) Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 5. 1876.

2) l. c. p. 177.

3) Saint-Venant, Mém. des Sav. etc. p. 375.

klinische) Krystallsystem aufzustellen, hat gegenwärtig noch wenig Zweck, auch ist ihre Ableitung aus den allgemeinen Formeln zwar umständlich, aber ohne alle Schwierigkeit. Das rhomboëdrische System zeichnet sich aber vor dem allgemeinen einfach symmetrischen durch eine sehr kleine Anzahl (6) von Constanten aus, bietet auch seiner Hemiëdrie wegen besonderes Interesse. Ich gehe daher schliesslich noch auf dasselbe ein.

Das System Constanten ist hier nach Formel VII:

$$\begin{array}{cccccc} A & D & B & 0 & 0 & a \\ D & A & B & 0 & 0 & -a \\ B & B & A'' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{A-D}{2} & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a & e & 0 \\ a-a & 0 & 0 & 0 & 0 & e \end{array}$$

Von den 21 Werthen S_{xx} bleiben zwölf übrig, neun verschwinden, und zwar wird, wenn ich abkürzend setze:

$$e \frac{A-D}{2} - a^2 = M \quad A''(A+D) - 2B^2 = N;$$

$$R = 2M^2N,$$

$$S_{11} = S_{22} = M \left(e \frac{N}{2} + A''M \right); \quad S_{33} = 2M^2(A+D);$$

$$S_{44} = 2MNe; \quad S_{55} = S_{66} = MN(A-D);$$

$$S_{12} = -M \left(e \frac{N}{2} - A''M \right); \quad S_{13} = S_{23} = -2BM^2;$$

$$S_{16} = -S_{26} = -aMN; \quad S_{45} = 2aMN.$$

Demgemäss wird:

$$\begin{aligned} E \cdot P = & S_{11}(\alpha_3^4 + \beta_3^4 + S_{33}\gamma_3^4 + 2S_{26}\alpha_3\gamma_3(3\beta_3^2 - \alpha_3^2) \\ & + (S_{44} + 2S_{12})\alpha_3^2\beta_3^2 + (S_{55} + 2S_{23})(\alpha_3^2 + \beta_3^2)\gamma_3^2, \end{aligned}$$

hier nach einigen Reductionen werden:

$$\begin{aligned} E = & \left(\frac{e}{4M} + \frac{A''}{2N} \right) (1 - \gamma_3^2)^2 + \frac{A+D}{N} \gamma_3^4 + \left(\frac{A-D}{2M} - \frac{2B}{N} \right) \gamma_3^2 (1 - \gamma_3^2) \\ & + \frac{a}{M} \gamma_3 \alpha_3 (3\beta_3^2 - \alpha_3^2). \end{aligned}$$

Die sechs Aggregate Elasticitätsconstanten, die in diesen und den folgenden Formeln vorkommen, will ich, um Gleichungen ohne Nenner zu bekommen, setzen:

$$\frac{e}{M} = 4h, \quad \frac{A-D}{M} = 2i, \quad \frac{a}{M} = 2k;$$

$$\frac{A+D}{N} = p, \quad \frac{2B}{N} = q, \quad \frac{A''}{N} = 2r,$$

dann hat man:

$$E = (h+r)(1-\gamma_3^2)^2 + p\gamma_3^4 + (i-q)\gamma_3^2(1-\gamma_3^2) \\ + 2k\gamma_3\alpha_3(3\beta_3^2 - \alpha_3^2).$$

Führt man ferner, zur Discussion bequemer, ein: $\gamma_3 = \cos \vartheta$, $\beta_3 = \sin \chi \sin \vartheta$, $\alpha_3 = \cos \chi \sin \vartheta$, so erhält man:

$$E = (h+r) \sin^4 \vartheta + p \cos^4 \vartheta + (i-q) \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \\ + 2k \sin^3 \vartheta \cos \vartheta \cos 3\chi.^1)$$

Wendet man diese Formel auf den ersten Hauptschnitt an ($\chi = 0, \pi/3, 2\pi/3$), so erhält man eine Relation die aufs genaueste von den Baumgarten'schen Beobachtungen²⁾ am Kalkspath erfüllt wird; für den 2. Hauptschnitt ($\chi = \pi/2$), wie Baumgarten richtig erkannt hat, ein doppelt symmetrisches Oval.

Weiter wird:

$$T.P = 4(S_{11}(\alpha_1^2\alpha_3^2 + \beta_1^2\beta_3^2) + S_{33}\gamma_1^2\gamma_3^2) + 2(S_{44} + 4S_{12})\alpha_1\alpha_3\beta_1\beta_3 \\ + 2(S_{55} + 4S_{23})(\beta_1\beta_3 + \alpha_1\alpha_3)\gamma_1\gamma_3 \\ + 4S_{26}[(\alpha_1\gamma_3 + \gamma_1\alpha_3)(2\beta_1\beta_3 - \alpha_1\alpha_3) + \beta_3^2\alpha_1\gamma_1 + \beta_1^2\alpha_3\gamma_3],$$

$$\text{also: } T = \gamma_3^2\gamma_1^2 \left[\frac{e-2(A-D)}{M} + \frac{2(A''+2(A-D)+4B)}{N} \right] \\ + \gamma_2^2 \frac{e}{M} + (\gamma_1^2 + \gamma_3^2) \frac{A-D}{2M} + \frac{2a}{M} \left[(\gamma_3\alpha_1 + \alpha_3\gamma_1)(3\beta_3\beta_1 - \alpha_3\alpha_1) + \alpha_2\gamma_2 \right].$$

Dies durch die Abkürzungen ausgedrückt, die in E eingeführt sind, gibt:

$$T = 4(h-i+p+q+r)\gamma_3^2\gamma_1^2 + 4h\gamma_2^2 + i(\gamma_1^2 + \gamma_3^2) \\ + 4k[(\gamma_3\alpha_1 + \alpha_3\gamma_1)(3\beta_3\beta_1 - \alpha_3\alpha_1) + \alpha_2\gamma_2].$$

1) Einen hiermit übereinstimmenden Ausdruck hat Herr Geh. Rath Neumann im Winter 1873-74 in seinen Vorlesungen für den Coëfficienten der Dilatation durch einseitigen Zug abgeleitet (vergl. p. 294).

2) Baumgarten, Pogg. Ann. 152. p. 383 u. f. 1874. Ich bemerke hierbei, dass die auf p. 396 gezogenen Folgerungen 7 und 8 auf einen Rechenfehler (Vernachlässigung des Gewichtes der Wagschale) beruhen.

Des so umständlichen letzten Gliedes wegen lohnt es nicht, hierin die Winkel ϑ , χ und φ allgemein einzuführen. Ich gebe daher diese Gestalt der Formel nur für die wichtigsten Specialfälle und führe darin noch abkürzend ein:

$$h - i + p + q + r = K.$$

a) Aequatorialebene, also $\gamma_3 = 0$.

$$T = 4h\gamma_2^2 + i\gamma_1^2 + 4k\left[\alpha_3\gamma_1(3\beta_3\beta_1 - \alpha_3\alpha_1) + \alpha_2\gamma_2\right].$$

Noch einfacher, wenn zugleich die grössere Querdimension (m) in der Aequatorebene liegt, also $\gamma_1 = 0$, $\gamma_2 = 1$ ist; dann ist:

$$T = 4h.$$

Liegt die kleinere Querdimension so, d. h. $\gamma_2 = 0$, $\gamma_1 = 1$, dann folgt:

$$T = i.$$

In beiden Fällen also erscheint T nicht von der Lage der Axe in der Aequatorebene abhängig.

b) 1 Hauptschnitt, also $\beta_3 = 0$.

$$T = 4K\gamma_3^2\gamma_1^2 + 4h\gamma_2^2 + i(\gamma_1^2 + \gamma_3^2) + 4k(-\alpha_3\alpha_1(\gamma_3\alpha_1 + \alpha_3\gamma_1) + \alpha_2\gamma_2).$$

Liegt n in demselben Hauptschnitt, so ist $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 0$, also:

$$T = 4h\gamma_2^2 + i\gamma_3^2 + 4k\alpha_2\gamma_2$$

oder wenn $\gamma_3 = \cos \vartheta$, $\alpha_3 = \sin \vartheta$, $\gamma_2 = -\sin \vartheta$, $\alpha_2 = \cos \vartheta$, ist

$$T = 4h \sin^2 \vartheta + i \cos^2 \vartheta - 2k \sin 2\vartheta;$$

also zeigt der Torsionscoefficient in diesem Hauptschnitt ein zur Hauptaxe unsymmetrisches Verhalten.

Liegt m im ersten Hauptschnitt, so ist $\beta_1 = 0$, $\beta_2 = 1$ und:

$$T = 4K\gamma_3^2\gamma_1^2 + i(\gamma_1^2 + \gamma_3^2) - 4k(\gamma_3\alpha_1 + \alpha_3\gamma_1)\alpha_3\alpha_1.$$

Ist jetzt $\gamma_3 = \cos \vartheta$, $\alpha_3 = \sin \vartheta$, $\gamma_1 = -\sin \vartheta$, $\alpha_1 = \cos \vartheta$, so kommt:

$$T = K \sin^2 2\vartheta + i - 2k \cos 2\vartheta \sin 2\vartheta.$$

Dies gibt für $\vartheta = 0$ und $\pi/2$ gleichmässig = i .

c) 2. Hauptschnitt, also $\alpha_3 = 0$.

$$T = 4K\gamma_3^2\gamma_1^2 + 4h\gamma_2^2 + i(\gamma_1^2 + \gamma_3^2) + 4k(3\beta_3\gamma_3\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\gamma_2).$$

Liegt m im gleichen Hauptschnitt, so ist $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 1$.

$$\begin{aligned} T &= 4K\gamma_3^2\gamma_1^2 + i, \\ &= K\sin^2 2\vartheta + i. \end{aligned}$$

Liegt n im gleichen Hauptschnitt, so ist $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 0$,

$$\begin{aligned} T &= 4h\gamma_3^2 + i\gamma_3^2, \\ &= 4h\sin^2 \vartheta + i\cos^2 \vartheta. \end{aligned}$$

In beiden Fällen ist das Verhalten symmetrisch zu beiden Axen des Hauptschnittes.

Noch erübrigt die Bestimmung der Θ . Es findet sich:

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= -2\gamma_3^3\gamma_1 \left[\frac{e - 2(A - D)}{4M} + \frac{A'' + 4B + 2(A + D)}{2N} \right] \\ &\quad + \gamma_3\gamma_1 \left[\frac{e - A + D}{2M} + \frac{A'' + 2B}{N} \right] \end{aligned}$$

$$- \frac{a}{2M} [2\gamma_3\alpha_3(3\beta_1\beta_3 - \alpha_1\alpha_3) + (3\beta_3^2 - \alpha_3^2)(\alpha_1\gamma_3 + \alpha_3\gamma_1)],$$

oder kürzer wie oben:

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= \gamma_3\gamma_1 [-2\gamma_3^2(h + r - i + q + p) + (2h + 2r - i + q)] \\ &\quad - k[2\gamma_3\alpha_3(3\beta_1\beta_3 - \alpha_1\alpha_3) + (3\gamma_3^2 - \alpha_3^2)(\alpha_1\gamma_3 + \alpha_3\gamma_1)]. \end{aligned}$$

Für Θ_2 derselbe Ausdruck, nur die Indices 1 mit 2 vertauscht. Für diejenigen $\alpha\beta\gamma$, die beide verschwinden lassen, wird die reine Torsion und reine Biegung durch Drehungsmomente oder Belastung hervorgebracht. Es zeigt sich, dass dies stattfindet für $\gamma_3 = 0$, $\alpha_3 = 0$, d. h. die Lage der Axe normal zur Symmetrieebene X^0Z^0 — wie oben p. 289 schon allgemein gezeigt war, — ferner aber auch, was sich dort nicht zeigte, für $\gamma_3 = 1$, γ_1 und $\gamma_2 = 0$, d. h. für die Lage der Axe in der krystallographischen Hauptaxe (Z^0).

Es ist bemerkenswerth, dass die Beobachtung dieser beiden Gattungen von Prismen verbunden mit Biegungsbeobachtungen alle sechs Aggregate von Elasticitätsconstanten $hikpqr$ zu bestimmen gestattet.

Denn letztere ergeben $(h + r)$, p , $(i - q)$ und k , dagegen die Beobachtung der Torsion, wenn die Längsaxe in die Hauptaxe fällt, unabhängig von der Lage der Querdimensionen, i , und wenn die Längsaxe in der Symmetriearie (Y^0), die grössere Querdimension (m) im Aequator liegt, $4h$.

Sind so die sechs Aggregate bestimmt, so finden sich auch die Constanten selbst, da aus:

$$e = 4 M h, \quad A - D = 2 M i, \quad a = 2 M k, \quad M = e \frac{(A - D)}{2} - a^2$$

$$A + D = N p, \quad 2 B = N q, \quad A'' = 2 N r, \quad N = A''(A + D) - 2 B^2$$

sich sogleich ergibt:

$$4 M(h i - k^2) = 1, \quad \frac{N}{2}(4 r p - q^2) = 1.$$

Schluss.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchungen lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen.

1) Bei Prismen von doppelsymmetrischem Querschnitt, die aus Krystallen geschnitten sind, ist im allgemeinen die „freie“ Biegung, — wie sie durch Zugkräfte normal zur Längsaxe oder durch Drehungsmomente um Axen, die in den Grundflächen liegen, hervorgebracht wird, — von einer Drillung um die Längsaxe begleitet; desgleichen die durch ein einziges Drehungsmoment um die Längsaxe erzeugte „freie“ Torsion von einer Biegung. Es lassen sich für jedes Krystallsystem diejenigen Richtungen angeben, welche die Längsaxe und die beiden Hauptträgheitsaxen des Querschnitts des Prismas haben müssen, damit diese Nebenänderungen verschwinden und durch die angeführten Ursachen reine Biegung und reine Drillung hervorgerufen werden. Diese Lagen empfehlen sich besonders für die Beobachtung; bei der Benutzung anderer als dieser bestimmten Prismengattungen hat man Sorge zu tragen, dass jene Nebenänderungen unbehindert zu Stande kommen können, wenn man nicht, — was sich nur bei der Biegung ausführen lassen dürfte — Veranstaltungen treffen will, sie gänzlich aufzuheben.

2) Die Theorie der freien gleichförmigen Biegung eines Prismas aus einem krystallinischen Medium lässt sich für jede Gestalt des Querschnitts und jede Orientirung des Prismas im Krystall „streng“¹⁾ durchführen, die der reinen Biegung (mit aufgehobener Torsion) wenigstens soweit, dass

1) Vgl. p. 284.

eine Formel zur Bestimmung einer Constanten durch die Beobachtung gewonnen wird.

3) Die Theorie der freien ungleichförmigen Biegung, wie sie bei einem an beiden Enden unterstützten, in der Mitte belasteten Prisma eintritt, lässt sich in derselben Allgemeinheit nur angenähert behandeln und führt, wenn man Glieder von der Ordnung der Quadrate der Querdimensionen gegen die der Länge vernachlässigt, zu der (analog auch für unkrystallinische Medien gültigen) Gleichung:

$$\sigma = \frac{E H L^3}{48 Q k^2},$$

worin σ die Senkung der Mitte des Prismas von der Länge L und einem doppelsymmetrischen, übrigens beliebigen Querschnitt, dessen Trägheitsmoment um eine horizontale Axe durch seinen Schwerpunkt $Q k^2$ ist, unter einer Belastung H darstellt. Der Biegungscoefficient E ist das Reciproke des sog. Elasticitätscoefficienten, auf den die Dilatation durch einseitigen Zug führt; sein Werth in den Elasticitätsconstanten des Krystalles ist für jedes Krystallsystem und jede Orientirung des Prismas bestimmt.

4) Das Problem der Drillung ist für einen Cylinder von elliptischem Querschnitt bei beliebiger gleichzeitiger Biegung — von reiner Drillung bis zu reiner Biegung — allgemein für jedes krystallinische Medium durchführbar.

5) Das Gesetz für die freie Drillung des rechteckigen Prismas aus krystallinischer Substanz lässt sich ganz allgemein auf die Form bringen:

$$\tau = \frac{TNL}{\left(\frac{4}{3} Q n^2 - n^4 f\left(\frac{m}{n}\right)\right)},$$

worin τ , der Drehungswinkel, bestimmt ist durch das wirkende Moment um die Längsaxe N , durch die Länge L , den Querschnitt Q und die halbe kleinere Querdimension n des Prismas. $f(m/n)$ ist eine Function des Verhältnisses der beiden Querdimensionen, die nur in gewissen speciellen Fällen völlig angebar ist, aber allgemein die Eigenschaft hat, für einigermassen grosse Werthe des Argumentes (5 bis 10 etwa) merklich constant zu werden, — was sich durch die

Beobachtung prüfen lässt. Darum kann man sie bei geeigneter Wahl des Verhältnisses m/n als unbekannte Constante durch die Combination von Beobachtungen mit mehreren gleich orientirten Prismen eliminiren, und zugleich die Grösse T , den eigentlichen Torsionscoefficienten, bestimmen, dessen Werth im Vorstehenden gleichfalls durch die Elasticitätsconstanten des Krystalles für jedes Krystallsystem und eine beliebige Orientirung des Prismas angegeben ist.

6) Die Beobachtung der Biegung und Drillung von Prismen gibt für alle Krystallsysteme genug Daten, um alle Elasticitätsconstanten eines Mineralen zu bestimmen, — ja noch mehr als dies, sodass die Möglichkeit gegeben ist, unter allen Beobachtungsarten die vortheilhaftesten auszuwählen. Da nach dem Vorstehenden die Beobachtungen der Biegung bequemer sind als die der Torsion, wird man so viel Daten, als möglich, durch die ersteren zu gewinnen suchen und nur die noch ausserdem nöthigen mittelst Torsionsbeobachtungen bestimmen.

Königsberg i. Pr., März 1882.

IV. *Volumen- und Winkeländerung krystallinischer Körper bei all- oder einseitigem Druck*¹⁾; von W. Voigt.

1. Allgemeines.

Die Erscheinungen, die bei einseitigem oder allseitig gleichem Drucke an krystallinischen Körpern auftreten, lassen sich behandeln durch Einführung linearer Functionen der Coordinaten für die Verrückungen $u v w$, also von Constanten für die Differentialausdrücke $x_z y_y \dots$ und die Molecularcomponenten $X_z Y_y \dots$

1) Die folgende Mittheilung beruht auf Grundgedanken, die Hr. Geheimrath Neumann für dieses Problem in seinen Vorlesungen über Elasticität an der hiesigen Universität entwickelt hat. Neu ist nur die allgemeine Anwendung dieser Grundgedanken auf beliebige Krystallsysteme.

Sind die den gegebenen Umständen entsprechenden constanten Werthe $x_x, y_x \dots$ gefunden, so bestimmen sich die gesuchten Volumen- und Winkeländerungen folgendermassen.

Die cubische Dilatation ist:

$$(11) \quad \frac{\delta V}{V} = x_x + y_y + z_z,$$

ein Werth, der nach der Natur der Sache von der Wahl des Coordinatensystemes unabhängig, also auch $= x_x^0 + y_y^0 + z_z^0$ ist.

Zu dem Ausdruck für die Winkeländerung zu gelangen, betrachte ich eine beliebige Ebene im Krystall, deren Gleichung vor Ausübung des Druckes in Bezug auf unser allgemeines Coordinatensystem sein mag:

$$\mu x + \nu y + \pi z = 1,$$

d. h. welche die Axen in den Entfernungen $1/\mu, 1/\nu, 1/\pi$ schneidet. Die Massentheilchen, welche zu Anfang in jenen Schnittpunkten liegen, rücken aber durch den äusseren Druck an Stellen, deren Coordinaten resp. sind:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} \left(1 + \frac{\partial u}{\partial x} \right) & \quad \frac{1}{\mu} \frac{\partial v}{\partial x} & \quad \frac{1}{\mu} \frac{\partial w}{\partial x} \\ \frac{1}{\nu} \frac{\partial u}{\partial y} & \quad \frac{1}{\nu} \left(1 + \frac{\partial v}{\partial y} \right) & \quad \frac{1}{\nu} \frac{\partial w}{\partial y} \\ \frac{1}{\pi} \frac{\partial u}{\partial z} & \quad \frac{1}{\pi} \frac{\partial v}{\partial z} & \quad \frac{1}{\pi} \left(1 + \frac{\partial w}{\partial z} \right), \end{aligned}$$

und demgemäss rückt auch die ganze betrachtete Ebene in eine Lage, die durch jene drei Punkte bestimmt ist. Betrachtet man $x_x, y_y \dots$ als unendlich klein erster Ordnung und vernachlässigt die Glieder zweiten Grades, so erhält man die Gleichung der betrachteten Ebene in der verschobenen Lage in der Form:

$$\begin{aligned} x \left[\mu \left(1 - \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \nu \frac{\partial v}{\partial x} - \pi \frac{\partial w}{\partial x} \right] & + y \left[-\mu \frac{\partial u}{\partial y} + \nu \left(1 - \frac{\partial v}{\partial y} \right) - \pi \frac{\partial w}{\partial y} \right] \\ & + z \left[-\mu \frac{\partial u}{\partial z} - \nu \frac{\partial v}{\partial z} + \pi \left(1 - \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right] = 1. \end{aligned}$$

oder kurz: $x(\mu - \rho) + y(\nu - \sigma) + z(\pi - \tau) = 1$,

worin ρ, σ, τ unendlich kleine Glieder sind.

Hiernach werden die Cosinus der Winkel der Normalen N' auf dieser Ebene gegen die Coordinatenaxen werden:

$$\cos(N', x) = a' = \frac{\mu - \varrho}{\sqrt{(\mu - \varrho)^2 + (\nu - \sigma)^2 + (\pi - \tau)^2}}$$

u. s. f., während dieselben Grössen vor der Ausübung des Druckes den Werth hatten:

$$\cos(N, x) = a = \frac{\mu}{\sqrt{\mu^2 + \nu^2 + \pi^2}} \quad \text{u. s. f.}$$

Für eine zweite Ebene, deren Gleichung ist:

$$\mu_1 x + \nu_1 y + \pi_1 z = 1,$$

folgt analog:

$$\cos(N'_1, x) = a'_1 = \frac{\mu_1 - \varrho_1}{\sqrt{(\mu_1 - \varrho_1)^2 + (\nu_1 - \sigma_1)^2 + (\pi_1 - \tau_1)^2}} \quad \text{u. s. f.,}$$

während zu Anfang war:

$$\cos(N_1, x) = a_1 = \frac{\mu_1}{\sqrt{\mu_1^2 + \nu_1^2 + \pi_1^2}}.$$

Der Winkel zwischen den Normalen beider Ebenen ist vor dem Druck gegeben durch:

$$\begin{aligned} \cos(N, N_1) &= \cos \varphi = aa_1 + bb_1 + cc_1 \\ &= \frac{\mu \mu_1 + \nu \nu_1 + \pi \pi_1}{\sqrt{\mu^2 + \nu^2 + \pi^2} \sqrt{\mu_1^2 + \nu_1^2 + \pi_1^2}} \end{aligned}$$

und nach dem Druck durch:

$$\begin{aligned} \cos(N', N'_1) &= \cos \varphi' = a' a'_1 + b' b'_1 + c' c'_1 \\ &= \frac{(\mu - \varrho)(\mu_1 - \varrho_1) + (\nu - \sigma)(\nu_1 - \sigma_1) + (\pi - \tau)(\pi_1 - \tau_1)}{\sqrt{(\mu - \varrho)^2 + (\nu - \sigma)^2 + (\pi - \tau)^2} \sqrt{(\mu_1 - \varrho_1)^2 + (\nu_1 - \sigma_1)^2 + (\pi_1 - \tau_1)^2}} \end{aligned}$$

oder nach Ausführung einiger Reductionen und unter Beschränkung auf die Glieder 1. Ordnung:

$$\begin{aligned} \cos \varphi' &= \cos \varphi [1 + x_x (a^2 + a_1^2) + y_y (b^2 + b_1^2) + z_z (c^2 + c_1^2) \\ &\quad + x_y (ab + a_1 b_1) + y_z (bc + b_1 c_1) + z_x (ca + c_1 a_1)] \\ &- 2(x_x a a_1 + y_y b b_1 + z_z c c_1) - (x_y (a b_1 + b a_1) + y_z (b c_1 + c b_1) \\ &\quad + z_x (c a_1 + a c_1)). \end{aligned}$$

Setzt man hierin $\varphi' = \varphi + \eta$ und bedenkt, dass η äusserst klein ist, also:

$$\cos \varphi' = \cos \varphi - \eta \sin \varphi, \quad \text{so folgt:}$$

$$\begin{aligned} \eta \sin \varphi &= 2(x_x a a_1 + y_y b b_1 + z_z c c_1) \\ &\quad + x_y (a b_1 + b a_1) + y_z (b c_1 + c b_1) + z_x (c a_1 + a c_1) \\ &- \cos \varphi [x_x (a^2 + a_1^2) + y_y (b^2 + b_1^2) + z_z (c^2 + c_1^2) \\ &\quad + x_y (a b_1 + a_1 b) + y_z (b c_1 + b_1 c) + z_x (c a_1 + c_1 a)] \quad 12. \end{aligned}$$

$$\text{hinzu: } aa_1 + bb_1 + cc_1 = \cos \varphi$$

Dies gestaltet sich besonders einfach, wenn man $q = \pi/2$, also die beiden untersuchten Ebenen normal zu einander wählt, dann ist nämlich:

$$\begin{aligned} \gamma &= 2(x_x a a_1 + y_y b b_1 + z_z c c_1) + x_y (a b_1 + b a_1) + y_z (b c_1 + c b_1) \\ &\quad + z_x (c a_1 + a c_1); \end{aligned} \quad 12_a$$

und dabei: $a a_1 + b b_1 + c c_1 = 0$.

2. Allseitig gleicher Druck.

Zur Behandlung des allseitigen Druckes lege ich die Axen $X'Y'Z$ in die Hauptaxen $X^0Y^0Z^0$, gehe also von den Gleichungen I in der vorigen Arbeit (p. 276) aus und setze darin $X_x^0 = Y_y^0 = Z_z^0 = p$, $X_y^0 = Y_z^0 = Z_x^0 = 0$ und die x_x^0, y_y^0, \dots sämtlich constant. Es ist dann:

$$\begin{aligned} x_x^0 &= -\frac{p}{P}(S_{11} + S_{21} + S_{31}); & x_y^0 &= -\frac{p}{P}(S_{14} + S_{21} + S_{31}), \\ y_y^0 &= -\frac{p}{P}(S_{12} + S_{22} + S_{32}); & y_z^0 &= -\frac{p}{P}(S_{15} + S_{25} + S_{35}), \\ z_z^0 &= -\frac{p}{P}(S_{13} + S_{23} + S_{33}); & z_x^0 &= -\frac{p}{P}(S_{16} + S_{26} + S_{36}). \end{aligned}$$

Hiernach ist zunächst die cubische Dilatation:

$\frac{\delta V}{V} = x_x^0 + y_y^0 + z_z^0 = -\frac{p}{P}[(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31})]$,
da $S_{hk} = S_{kh}$ ist. Demzufolge bestimmt sich also für jedes Krystallsystem der Compressionscoefficient M (identisch mit dem Reciproken¹⁾ des sog. Elasticitätsmodulus) durch:

$$M = \frac{1}{P}[(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31})] \quad 13.$$

Ich berechne diesen Werth näher nur für einige specielle Krystallsysteme, und zwar für dieselben, für welche die Bieungs- und Torsionscoefficienten oben (p. 406) angegeben sind.

I. Für das allgemeinste doppelsymmetrische System wird.

$$\begin{aligned} M &= \frac{s_1 + s_2 + s_3}{r} - \frac{2(s_4 + s_5 + s_6)}{r} \\ &= \frac{(AA' + A'A'' + A''A) + 2(BC + CD + DB) - (B^2 + C^2 + D^2) - 2(AB + A'C + A''D)}{AA'A'' + 2BCD - (AB^2 + A'C^2 + A''D^2)} \end{aligned}$$

und hieraus folgt:

a) für das quadratische System:

$$M = \frac{A + 2A'' + D - 4B}{A''(A + D) - 2B^2}.$$

1) s. p. 321 Anmerkung.

- b) für das hexagonale System der gleiche Werth, aber
c) für das reguläre:

$$M = \frac{3}{A+2B}.$$

II. Für das rhomboëdrische System wird endlich:

$$M = \frac{A+2A''+D-4B}{A''(A+D)-2B^2},$$

also von dem für das quadratische und hexagonale System geltenden nicht verschieden.

In den $pq \dots$ ausgedrückt (p. 411) ist $M = p + 4r - 2q$.

Für die Winkeländerung durch allseitigen Druck ist nur in Formel (12) das System Werthe $x_x^0 \dots$ einzusetzen; man erhält dann z. B. aus Gleichung (12_a):

$$\eta = -\frac{2p}{P} [(S_{11} + S_{21} + S_{31})aa_1 + (S_{12} + S_{22} + S_{32})bb_1 + (S_{13} + S_{23} + S_{33})cc_1] \\ - \frac{p}{P} [(S_{14} + S_{24} + S_{34})(ab_1 + ba_1) + (S_{15} + S_{25} + S_{35})(bc_1 + cb_1) + (S_{16} + S_{26} + S_{36})(ca_1 + ac_1)]$$

wobei, da der ursprüngliche Winkel q zwischen den beiden betrachteten Ebenen $= \pi/2$ angenommen ist:

$$aa_1 + bb_1 + cc_1 = 0.$$

Für den allgemeineren Fall, dass q nicht $= \pi/2$ ist, will ich den Werth von η nur in den früheren speciellen Fällen angeben. Bei allen jenen Krystallsystemen ist, nämlich für allseitig gleichen Druck $x_y^0 = y_z^0 = z_x^0 = 0$ also wird

für das doppeltsymmetrische und das rhomboëdrische Krystallsystem:

$$\eta \sin q = 2(x_x^0 aa_1 + y_y^0 bb_1 + z_z^0 cc_1) \\ - \cos q (x_x^0 (a^2 + a_1^2) + y_y^0 (b^2 + b_1^2) + z_z^0 (c^2 + c_1^2)),$$

oder:

$$\eta \sin q = -\frac{p}{P} [(S_{11} + S_{21} + S_{31})(2aa_1 - (a^2 + a_1^2) \cos q) \\ + (S_{12} + S_{22} + S_{32})(2bb_1 - (b^2 + b_1^2) \cos q) \\ + (S_{13} + S_{23} + S_{33})(2cc_1 - (c^2 + c_1^2) \cos q)] \quad 14.$$

wobei $aa_1 + bb_1 + cc_1 = \cos q$ ist.

Setzt man die Werthe der Grössen S ein, so erhält man noch specieller:

- a) für das quadratische System:

$$\begin{aligned} \eta \sin \varphi = & -\frac{p}{P} \left[\frac{A''-B}{A''(A+D)-2B^2} (2(aa_1 + bb_1) - \cos \varphi (a^2 + b^2 + a_1^2 + b_1^2)) \right. \\ & \left. + \frac{A+D-2B}{A''(A+D)-2B^2} (2cc_1 - \cos \varphi (c^2 + c_1^2)) \right], \quad \text{d. h.:} \\ = & -\frac{p}{P} \frac{(A+D)-(A''+B)}{A''(A+D)-2B^2} (2cc_1 - \cos \varphi (c^2 + c_1^2)). \end{aligned}$$

b) dasselbe gilt für das hexagonale System.

c) für das reguläre aber folgt:

$$\eta = 0,$$

also bei allseitigem Drucke keine Winkeländerung.

d) Für das rhomboëdrische System ergibt sich derselbe Ausdruck, wie für das quadratische und hexagonale. In den $pq \dots$ ausgedrückt, schreibt er sich:

$$\eta \sin \varphi = -p \left(p - 2r - \frac{q}{2} \right) (2cc_1 - \cos \varphi (c^2 + c_1^2)).$$

Was die Methode der Beobachtung anbetrifft, so wird es am vorthellhaftesten sein, vier identische Prismen von 45° Winkel zusammenzukitten, wie Fig. 1 zeigt, und die freien Flächen zu poliren oder mit Spiegeln zu armiren, um die Ablesung mit Fernrohr und Scala anwenden zu können. Man liest dann 8η an der Scala ab.

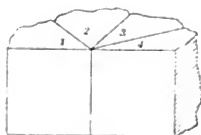


Fig. 1.

3. Einseitiger Druck.

Zur Ableitung der Erscheinungen, die ein beliebiger prismatischer Körper bei Ausübung eines gleichförmigen Druckes auf seine Grundfläche zeigt, gehe ich von den Gleichungen (0) auf p. 276 aus und nehme zunächst die Längsaxe des Prismas (die mit der Druckrichtung identisch wird) zur Z -Axe. Setze ich dann:

$$X_x = Y_y = X_y = Y_x = Z_z = Z_x = \mp p$$

(je nachdem ein Zug oder Druck ausgeübt wird), die $x_x \dots$ aber sämmtlich constant, so bestimmen sich diese:

$$\begin{aligned} x_x &= \pm p \frac{\Sigma_{31}}{11}, & y_y &= \pm p \frac{\Sigma_{32}}{11}, & z_z &= \pm p \frac{\Sigma_{33}}{11}, \\ x_y &= \pm p \frac{\Sigma_{34}}{11}, & y_z &= \pm p \frac{\Sigma_{35}}{11}, & z_x &= \pm p \frac{\Sigma_{36}}{11} \end{aligned}$$

und stellen so die Lösung des Problems dar.

Speciell ergibt sich der Werth der Längsdilatation bei einem Zug $= +p\Sigma_{33}/\Pi$, also der sog. Elasticitätscoëfficient (wie p. 294) bemerkt) $E = \Pi/\Sigma_{33}$; ferner ist der Werth der Quervertraction in einer Richtung, die mit der X-Axe den $\angle \varphi$ macht:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \varphi}{\varphi} &= x_x \cos^2 \varphi + y_y \sin^2 \varphi + x_y \cos \varphi \sin \varphi \\ &= \frac{p}{\Pi} (\Sigma_{31} \cos^2 \varphi + \Sigma_{32} \sin^2 \varphi + \Sigma_{34} \sin \varphi \cos \varphi); \end{aligned}$$

sie ist also rings um die Z-Axe im Allgemeinen variabel, — z. B. verwandelt sich ein kreisförmiger Querschnitt durch den Zug in einen elliptischen — ausser wenn $\Sigma_{31} = 0$ und $\Sigma_{31} = \Sigma_{32}$ ist.

Die Formel für die Winkeländerung durch einseitigen Druck erhält man durch Einsetzen der obigen Werthe $x_x \dots$ in die Gleichung (12) und Ausrechnung der Σ in den Elasticitätsconstanten nach Formel (8). Diese Formeln werden sehr umständlich. Ich theile deshalb nur einige Anwendungen auf solche Fälle mit, die sich für die Beobachtung empfehlen.

Für letztere eignet sich nach einem Vorschlage von Hrn. Geheimrath Neumann besonders eine Combination

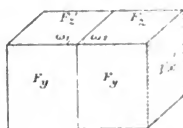


Fig. 2.

von zwei identischen rechteckigen Prismen, die mit zwei Flächen so zusammengekittet sind, dass sie sich in Bezug auf die Kittfläche krystallographisch symmetrisch verhalten. Sind dann die in der Fig. 2 vorderen Flächen spiegelnd geschliffen oder mit Glasspiegeln armirt, so kann man in ihnen mit Fernrohr und Scala die einem einseitigen Druck entsprechende Aenderung $\delta\omega_1 + \delta\omega_2 = 2\eta$ beobachten.

Ich wähle die Normalen auf drei benachbarten Prismenflächen zu Coordinatenaxen xyz und nenne diese Flächen $F_x F_y F_z$, wenn sie nach der positiven Richtung hinliegen, F'_x, F'_y, F'_z , wenn nach der negativen. Damit die Bedingung erfüllt ist, dass die beiden Winkel ω_1 und ω_2 sich gleichmässig ändern, müssen zwei identische Flächen der beiden Prismen aufeinander gekittet sein (in der Fig. 2 F_z) und zwei identische nebeneinander liegen, um zur Beobachtung zu die-

nen (in der Fig. 2 F_y). (Die Flächen F_z und F'_z die in der Figur oben liegen, würden ihre Winkel gegen einander hierbei nicht ändern.)

Bei dieser Anordnung des Präparates lassen sich die Winkeländerungen für das Flächenpaar (F_x, F_y) bei Einwirkung eines Druckes parallel der X - und der Z -Axe beobachten.

Aber man kann mit denselben zwei Prismen durch sechs verschiedene Zusammenstellungen, wie leicht zu übersehen, neun verschiedene Winkeländerungen messen. Ich gebe nur noch an die Combination in Fig. 3, die ebenfalls die Flächen F_x zur Berührung bringt und gestattet, die Winkeländerung von (F_x, F_z) bei Drucken parallel X und Y zu bestimmen. Aus jeder dieser zwei Combinationen folgen zwei andere durch cyclische Vertauschung der Buchstaben xyz , und ebenso die möglichen Beobachtungen.

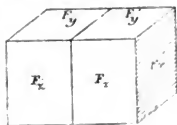


Fig. 3.

Es erübrigt noch die Zusammenstellung der Formeln für alle diese neun Fälle. Da es sich nur um Aenderungen ursprünglich rechter Winkel handelt, ist Gleichung (12_a) zu benutzen und sind für $x_z \dots$ die Werthe zu setzen, die sich ergeben, wenn man abwechselnd in der Richtung der X -, Y - oder Z -Axe einen Druck p ausübt (p. 421 ist er parallel Z angenommen).

So erhält man die drei Hauptformeln:

$p \parallel X$

$$\eta = - \frac{p}{11} (2(a a_1 \Sigma_{11} + b b_1 \Sigma_{12} + c c_1 \Sigma_{13}) + (a b_1 + b a_1) \Sigma_{14} + (b c_1 + c b_1) \Sigma_{15} + (c a_1 + a c_1) \Sigma_{16}),$$

$p \parallel Y$

$$\eta = - \frac{p}{11} (2(a a_1 \Sigma_{21} + b b_1 \Sigma_{22} + c c_1 \Sigma_{23}) + (a b_1 + b a_1) \Sigma_{24} + (b c_1 + c b_1) \Sigma_{25} + (c a_1 + a c_1) \Sigma_{26}),$$

$p \parallel Z$

$$\eta = - \frac{p}{11} (2(a a_1 \Sigma_{31} + b b_1 \Sigma_{32} + c c_1 \Sigma_{33}) + (a b_1 + b a_1) \Sigma_{34} + (b c_1 + c b_1) \Sigma_{35} + (c a_1 + a c_1) \Sigma_{36}).$$

15.

Sucht man im ersten Falle $p \parallel X$ die Aenderung von (F_x, F_y) , so ist:

$$\begin{aligned} a &= 1 & b &= 0 & c &= 0, \\ a_1 &= 0 & b_1 &= 1 & c_1 &= 0, \end{aligned}$$

zu setzen, dadurch wird:

$$\eta = -p \frac{\Sigma_{14}}{\Pi},$$

für (F_y, F_z) ist: $a = 0 \quad b = 1 \quad c = 0,$

$$a_1 = 0 \quad b_1 = 0 \quad c_1 = 1,$$

und:

$$\eta = -p \frac{\Sigma_{15}}{\Pi};$$

für (F_x, F_z) endlich:

$$a = 0 \quad b = 0 \quad c = 1,$$

$$a_1 = 1 \quad b_1 = 0 \quad c_1 = 0,$$

und:

$$\eta = -p \frac{\Sigma_{16}}{\Pi}.$$

Eben solche Werthe ergeben sich in den beiden anderen Fällen, und man kann alle Resultate übersichtlich in folgender Tabelle zusammenstellen, in der für die Coëfficienten der Winkeländerung auch die Bezeichnungen $\Psi \Phi X$ eingeführt sind.

Für einen Druck p	sind die Coëfficienten der Aenderung von		
	(F_x, F_y)	(F_y, F_z)	(F_z, F_x)
$\parallel X$	$\Phi_2 = \Sigma_{14}/\Pi$	$\Phi = \Sigma_{15}/\Pi$	$\Phi_1 = \Sigma_{16}/\Pi$
$\parallel Y$	$\Psi_1 = \Sigma_{24}/\Pi$	$\Psi_2 = \Sigma_{25}/\Pi$	$\Psi = \Sigma_{26}/\Pi$
$\parallel Z$	$X = \Sigma_{34}/\Pi$	$X_1 = \Sigma_{35}/\Pi$	$X_2 = \Sigma_{36}/\Pi$

Es erübrigt einzig noch die Umrechnung dieser Coëfficienten in die Elasticitätsconstanten nach Formel (8). Die Resultate sind im allgemeinen sehr umständlich; ich gebe nur eines derselben an.

Es ist:

$$\begin{aligned} \Sigma_{14} = & S_{11} \alpha_1^2 \cdot 2\alpha_1 \alpha_2 + S_{22} \beta_1^2 \cdot 2\beta_1 \beta_2 + S_{33} \gamma_1^2 \cdot 2\gamma_1 \gamma_2 \\ & + S_{44} \alpha_1 \beta_1 \cdot (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) + S_{55} \beta_1 \gamma_1 \cdot (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2) \\ & + S_{66} \gamma_1 \alpha_1 \cdot (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2) \\ & + S_{12} (\beta_1^2 \cdot 2\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^2 \cdot 2\beta_1 \beta_2) + S_{23} (\gamma_1^2 \cdot 2\beta_1 \beta_2 + \beta_1^2 \cdot 2\gamma_1 \gamma_2) \\ & + S_{31} (\alpha_1^2 \cdot 2\gamma_1 \gamma_2 + \gamma_1^2 \cdot 2\alpha_1 \alpha_2) \\ & + S_{14} (\alpha_1 \beta_1 \cdot 2\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^2 \cdot (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2)) \\ & + S_{15} (\beta_1 \gamma_1 \cdot 2\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^2 \cdot (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2)) \\ & + S_{16} (\gamma_1 \alpha_1 \cdot 2\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1^2 \cdot (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2)) \\ & + S_{21} (\alpha_1 \beta_1 \cdot 2\beta_1 \beta_2 + \beta_1^2 \cdot (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + S_{25} (\beta_1 \gamma_1 \cdot 2\beta_1 \beta_2 + \beta_1^2 \cdot (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2)) \\
& + S_{26} (\gamma_1 \alpha_1 \cdot 2\beta_1 \beta_2 + \beta_1^2 \cdot (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2)) \\
& + S_{34} (\alpha_1 \beta_1 \cdot 2\gamma_1 \gamma_2 + \gamma_1^2 \cdot (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2)) \\
& + S_{35} (\beta_1 \gamma_1 \cdot 2\gamma_1 \gamma_2 + \gamma_1^2 \cdot (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2)) \\
& + S_{36} (\gamma_1 \alpha_1 \cdot 2\gamma_1 \gamma_2 + \gamma_1^2 \cdot (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2)) \\
& + S_{45} (\beta_1 \gamma_1 \cdot (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) + \alpha_1 \beta_1 \cdot (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2)) \\
& + S_{46} (\gamma_1 \alpha_1 \cdot (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) + \alpha_1 \beta_1 \cdot (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2)) \\
& + S_{56} (\gamma_1 \alpha_1 \cdot (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2) + \beta_1 \gamma_1 \cdot (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2)).
\end{aligned}$$

Hieraus folgen die anderen durch cyclische Vertauschung der Indices, und zwar werden, um Σ_{hk} zu bilden, in allen Gliedern die Indices des Factors vor dem Punkt um $(h-1)$, des nach dem Punkt um $(k-4)$ Stufen gerückt; z. B. beginnt Σ_{35} mit $S_{11} \cdot \alpha_3^2 \cdot 2\alpha_2 \alpha_3$ u. s. f.

Ich gebe nur für einige specielle Fälle die vollständigen Ausdrücke $\Phi\Psi X$ an.

Für alle doppelsymmetrischen Krystalle verschwinden die zwölf Glieder $S_{14} S_{15} S_{16} S_{24} S_{25} S_{26} S_{34} S_{35} S_{36} S_{45} S_{56} S_{46}$, bleiben also in allen $\Phi\Psi X$ nur neun übrig.

Und zwar wird:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{14} &= 2(S_{11} \alpha_1^3 \alpha_2 + S_{22} \beta_1^3 \beta_2 + S_{33} \gamma_1^3 \gamma_2) \\
&+ (2S_{12} + S_{44}) \alpha_1 \beta_1 (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) + (2S_{23} + S_{55}) \beta_1 \gamma_1 (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2) \\
&+ (2S_{31} + S_{66}) \gamma_1 \alpha_1 (\gamma_1 \alpha_2 + \alpha_1 \gamma_2).
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Sigma_{15} &= 2(S_{11} \alpha_1^2 \alpha_2 \alpha_3 + S_{22} \beta_1^2 \beta_2 \beta_3 + S_{33} \gamma_1^2 \gamma_2 \gamma_3) \\
&+ S_{44} \alpha_1 \beta_1 (\alpha_2 \beta_3 + \beta_2 \alpha_3) + S_{55} \beta_1 \gamma_1 (\beta_2 \gamma_3 + \gamma_2 \beta_3) + S_{66} \gamma_1 \alpha_1 (\gamma_2 \alpha_3 + \alpha_2 \gamma_3) \\
&+ 2S_{12} (\beta_1^2 \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_1^2 \beta_2 \beta_3) + 2S_{23} (\gamma_1^2 \beta_2 \beta_3 + \beta_1^2 \gamma_2 \gamma_3) \\
&+ 2S_{31} (\alpha_1^2 \gamma_2 \gamma_3 + \gamma_1^2 \alpha_2 \alpha_3).
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Sigma_{16} &= 2(S_{11} \alpha_1^3 \alpha_3 + S_{22} \beta_1^3 \beta_3 + S_{33} \gamma_1^3 \gamma_3) \\
&+ (2S_{12} + S_{44}) \alpha_1 \beta_1 (\alpha_1 \beta_3 + \beta_1 \alpha_3) + (2S_{23} + S_{55}) \beta_1 \gamma_1 (\beta_1 \gamma_3 + \gamma_1 \beta_3) \\
&+ (2S_{31} + S_{66}) \gamma_1 \alpha_1 (\gamma_1 \alpha_3 + \alpha_1 \gamma_3).
\end{aligned}$$

Hieraus die übrigen durch cyclische Vertauschung der Indices 1, 2, 3 und 4, 5, 6 links und rechts (NB. dabei bleiben die Indices des S unberührt).

Die neun Coëfficienten $\Phi\Psi X$ gestatten aber, wenn sie durch die Beobachtung gefunden sind, noch nicht die neun Determinanten S zu berechnen. Denn es besteht hier für die trigonometrischen Grössen jeder Formel eine Relation von der Form:

$$\alpha_1 \alpha_h + \beta_1 \beta_h + \gamma_1 \gamma_h = 0,$$

die mit $\alpha_1 \alpha_k + \beta_1 \beta_k + \gamma_1 \gamma_k$ multiplicirt ergibt:

$$\alpha_1^2 \alpha_h \alpha_k + \beta_1^2 \beta_h \beta_k + \gamma_1^2 \gamma_h \gamma_k$$

$$+ \alpha_1 \beta_1 (\alpha_h \beta_k + \beta_h \alpha_k) + \beta_1 \gamma_1 (\beta_h \gamma_k + \gamma_h \beta_k) + \gamma_1 \alpha_1 (\gamma_h \alpha_k + \alpha_h \gamma_k) = 0$$

oder:

$$- ((\alpha_1^2 \beta_h \beta_k + \beta_1^2 \alpha_h \alpha_k) + (\beta_1^2 \gamma_h \gamma_k + \gamma_1^2 \beta_h \beta_k) + (\gamma_1^2 \alpha_h \alpha_k + \alpha_1^2 \gamma_h \gamma_k))$$

+ $\alpha_1 \beta_1 (\alpha_h \beta_k + \beta_h \alpha_k) + \beta_1 \gamma_1 (\beta_h \gamma_k + \gamma_h \beta_k) + \gamma_1 \alpha_1 (\gamma_h \alpha_k + \alpha_h \gamma_k) = 0$,
und in den beiden letzten Formen gestattet in jeder der obigen Gleichungen für Σ ein, resp. zwei trigonometrische Glieder durch fünf von den übrigen auszudrücken. Es kommen demnach in den sämtlichen neun Summen Σ nur sieben Aggregate der S vor, und sind daher durch Beobachtungen der Winkelveränderungen bei einseitigem Druck, wenn unter den neun Grössen S_n von einander unabhängige vorhanden sind, nur $n-2$ Aggregate derselben zu bestimmen. Immerhin ist bemerkenswerth, dass alle diese Grössen durch die Beobachtung eines einzigen passend gewählten Präparates bestimmbar sind.

Der Vollständigkeit halber theile ich noch die Werthe $\Phi \Psi X$ für die einfachsten Krystallsysteme in den Elasticitätsconstanten ausgedrückt explicite mit.

Es wird

a) für das quadratische System:

$$\Phi = M(\alpha_1^2 \alpha_2 \alpha_3 + \beta_1^2 \beta_2 \beta_3) + N \gamma_1^2 \gamma_2 \gamma_3 + P \alpha_1 \beta_1 (\alpha_2 \beta_3 + \alpha_3 \beta_2) - Q(\beta_1^2 \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_1^2 \beta_2 \beta_3),$$

$$\Phi_1 = M(\alpha_1^3 \alpha_3 + \beta_1^3 \beta_3) + N \gamma_1^3 \gamma_3 + (P - Q) \alpha_1 \beta_1 (\alpha_1 \beta_3 + \alpha_3 \beta_1)$$

$$\Phi_2 = M(\alpha_1^3 \alpha_2 + \beta_1^3 \beta_2) + N \gamma_1^3 \gamma_2 + (P - Q) \alpha_1 \beta_1 (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)$$

wobei:
$$M = 2 \frac{A A'' - B^2 + B(A - D)}{(A - D)(A''(A + D) - 2B^2)} - \frac{1}{e},$$

$$N = 2 \frac{A + D + B}{(A''(A + D) - 2B^2)} - \frac{1}{e},$$

$$P = \frac{1}{e'} - \frac{1}{e}, \quad Q = 2 \frac{A'' D - B^2 - B(A - D)}{(A - D)(A''(A + D) - 2B^2)}$$

Aus Φ_h geht Ψ_h durch eine, X_h durch zwei cyclische Vertauschungen aller Indices 1, 2, 3 hervor.

Eine andere Form hierfür ist:

$$\Phi = (N + M) \gamma_1^2 \gamma_2 \gamma_3 + Q \gamma_2 \gamma_3 + (P - M - Q) \alpha_1 \beta_1 (\alpha_2 \beta_3 + \alpha_3 \beta_2)$$

$$\Phi_1 = (N + M) \gamma_1^3 \gamma_2 - M \gamma_1 \gamma_2 + (P - M - Q) \alpha_1 \beta_1 (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)$$

$$\Phi_2 = (N + M) \gamma_1^3 \gamma_3 - M \gamma_1 \gamma_3 + (P - M - Q) \alpha_1 \beta_1 (\alpha_1 \beta_3 + \alpha_3 \beta_1)$$

b) Die Verfügung $e'' = \frac{1}{2}(A-D)$ für das hexagonale System lässt $P = M + Q$ werden, sodass $\Psi\Phi X$ nur noch $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$ enthalten.

c) Hingegen wird für das reguläre System $P=0, Q=0$ und:

$$M = N = \frac{2}{A-B} - \frac{1}{e}, \text{ zugleich also:}$$

$$\Phi = M(\alpha_1^2\alpha_2\alpha_3 + \beta_1^2\beta_2\beta_3 + \gamma_1^2\gamma_2\gamma_3),$$

$$\Phi_1 = M(\alpha_1^3\alpha_3 + \beta_1^3\beta_3 + \gamma_1^3\gamma_3),$$

$$\Phi_2 = M(\alpha_1^3\alpha_2 + \beta_1^3\beta_2 + \gamma_1^3\gamma_2).$$

Die Beobachtung der Winkelveränderung gibt hier denselben Ausdruck, der in dem Biegungs- und Drillungscoëfficienten (E und T) vorkommt, gestattet also nicht mit Biegung oder Drillung allein combinirt, alle Elasticitätsconstanten zu bestimmen, wie dies z. B. die Bestimmung des cubischen Compressionscoëfficienten M (p. 420) erlaubt. Es werden also nur ganz besondere Umstände die Beobachtung der Winkelveränderung durch einseitigen Druck vortheilhaft erscheinen lassen. Für die übrigen Krystallssysteme gilt Aehnliches.

Auch die Combination aller drei im Vorstehenden besprochenen Beobachtungsarten genügt zu der Bestimmung aller Elasticitätsconstanten in keinem Systeme; Biegung oder Drillung ist also stets zu Hülfe zu nehmen.

Königsberg i. Pr., April 1882.

V. Zur Theorie des Lichts; von E. Lommel.

In einem im 15. Bande p. 613 dieser Annalen veröffentlichten Aufsatz; „Einige Bemerkungen zu Arbeiten der Hrn. Lommel, Glazebrook und Mathieu“ richtet Hr. Ketteler ungerechtfertigte Angriffe gegen verschiedene Punkte der von mir vertretenen Theorie des Lichtes.

Was zunächst den Vorwurf anlangt, dass in meinen „sämmlichen Abhandlungen“ nur einfache Mittel (mit einzigem Absorptionsgebiet) behandelt werden,“ während doch Hrn. Ketteler „nichts anderes übrig bleibt, als die Zahl der

Absorptionen im ultravioletten und ultrarothern Strahlungsgebiet freizugeben“, so ist dieser Vorwurf keineswegs zutreffend. Denn ich gehe ja von der Annahme aus, dass jedem Molecül im allgemeinen drei Eigenschwingungen von verschiedener Periode, entsprechend seinen drei auf einander senkrechten Elasticitätsaxen, und sonach einem aus solchen Molecülen zusammengesetzten Körper drei Absorptionsgebiete zukommen.¹⁾

Bei krystallisirten Körpern, deren Molecüle mit ihren homologen Axen parallel angeordnet sind, führt diese Annahme unmittelbar und auf die einfachste Weise zu den Gesetzen der Doppelbrechung. Ist der Körper nicht krystallisirt, d. h. sind die homologen Molecülaxen nach allen möglichen Richtungen orientirt, so kann man sich diese regellose Anordnung ersetzt denken durch eine andere, bei welcher gleichviele Molecüle ihre gleichnamigen Axen nach drei zu einander senkrechten Richtungen des Raumes wenden. Ja es kann auch noch besonderen Structurverhältnissen Rechnung getragen werden durch die Annahme, dass die Mengen der nach diesen drei Richtungen orientirten Molecüle verschieden seien.

In jedem dieser Fälle aber wird das Problem der Lichtbewegung genau nach dem Verfahren behandelt, welches ich bei Gelegenheit bereits früher²⁾ und, wie ich glaube, hinreichend deutlich angegeben habe, und es ergibt sich, dass der Brechungsindex n und der Absorptionscoëfficient K durch Ausdrücke von derselben Form wie im Falle von Molecülen mit nur einer Schwingungsperiode dargestellt werden, nämlich durch die Gleichungen:

$$2n^2 = \sqrt{P^2 + Q^2} + P, \quad 2\frac{K^2}{q^2} = \sqrt{P^2 + Q^2} - P,$$

wo aber jetzt die Functionen P und Q , welche die Abhängigkeit jener Grössen von der Schwingungszahl $q/2\pi$ der fortgepflanzten Welle charakterisiren, durch die Gleichungen:

$$P - 1 = P_1 - 1 + P_2 - 1 + P_3 - 1, \quad Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

1) Lommel, Wied. Ann. 4. p. 55. 1878.

2) Lommel, Wied. Ann. 3. p. 349. 1878.

bestimmt werden, in denen $P_1, P_2, P_3, Q_1, Q_2, Q_3$ genau von demselben Baue sind wie die Functionen P und Q im Falle eines einzigen Absorptionsstreifens, und sich nur durch die verschiedenen Werthe ihrer Constanten unterscheiden.

Ist ein Körper ein Gemenge aus Moleculen beliebig vieler verschiedener Arten, so hat man in derselben Weise

$$P - 1 = \sum (P_n - 1), \quad Q = \sum Q_n,$$

wo in den Summen jeder Moleculgattung im allgemeinen drei Glieder entsprechen. Eben weil vermöge dieses Verhaltens der Uebergang von dem einfachsten Fall zu den complicirtesten so überaus leicht ist, konnte ich mich bei meinen Darlegungen, ohne Schaden für ihre Allgemeinheit, aber zum grossen Nutzen für ihre Kürze und Uebersichtlichkeit, meistens auf diesen einfachsten Fall beschränken und eine ausführliche Darstellung dieser Verhältnisse für eine spätere Veröffentlichung, welche über das optische Verhalten von Lösungen und Mischungen handeln wird, zurücklegen.¹⁾ Aus derselben sei es gestattet, hier im Vorbeigehen folgenden Satz mitzutheilen: Sind $a_1, a_2, a_3 \dots$ die Gewichtsmengen, $d_1, d_2, d_3 \dots$ die Dichten beliebig vieler verschiedener Substanzen, welche in einer Mischung vom Gesamtgewicht a und der Dichte d enthalten sind, so werden Brechungs- und Absorptionscoefficient der Mischungen durch die Gleichungen:

$$(P - 1) \frac{a}{d} = (P_1 - 1) \frac{a_1}{d_1} + (P_2 - 1) \frac{a_2}{d_2} + (P_3 - 1) \frac{a_3}{d_3} + \dots$$

$$Q \frac{a}{d} = Q_1 \cdot \frac{a_1}{d_1} + Q_2 \cdot \frac{a_2}{d_2} + Q_3 \cdot \frac{a_3}{d_3} + \dots$$

bestimmt, wo sich $P_1, P_2, P_3 \dots, Q_1, Q_2, Q_3 \dots$ auf das optische Verhalten der einzelnen unvermischten Stoffe beziehen. Nur wenn sämmtliche gemischte Stoffe absorptionslos wären, würde die erste in die bekannte Gleichung:

$$(n^2 - 1) \frac{a}{d} = (n_1^2 - 1) \frac{a_1}{d_1} + (n_2^2 - 1) \frac{a_2}{d_2} + (n_3^2 - 1) \frac{a_3}{d_3} + \dots$$

übergehen, während die zweite wegfiel.

In der Reihenfolge meiner Publicationen über die Theorie des Lichts war ich überhaupt bestrebt, vom Einfacheren zum

1) Lommel, Wied. Ann. 3. p. 349 Anm. 1878.

Zusammengesetzteren fortzuschreiten. Nach diesem Plane sollte zuerst die Fortpflanzung des Lichts in einem einzigen Mittel erledigt, und dann erst der Uebergang des Lichtes aus einem Mittel in ein anderes in Betracht gezogen werden. Die Behauptung des Hrn. Ketteler, dass ich ihm auf das letztere Gebiet (oder specieller „auf das katoptrische Gebiet der undurchsichtigen Mittel“) nicht folgen könne, veranlasst mich, aus dem Inhalte einer demnächst erscheinenden Abhandlung: „Theorie der Zurückwerfung und Brechung des Lichts“, welche den Uebergang des Lichts aus einem beliebigen absorbirenden (zunächst isotropen) Mittel in ein anderes behandelt, schon jetzt einiges mitzutheilen.

Bei der sich fortpflanzenden Aetherbewegung hat man jetzt neben der Wellenebene als Ebene gleicher Phasen die Absorptionsebene als Ebene gleicher Amplituden zu berücksichtigen. Die Normale der ersteren bezeichnen wir als Wellennormale, die der letzteren als Absorptionsnormale.

Für die einfallende Bewegung ist die Lage jener beiden Ebenen durch die (im allgemeinen voneinander verschiedenen) Einfallsebenen und Einfallswinkel ihrer Normalen gegeben.

Für die von der Trennungsfläche der beiden Mittel in das erste zurückkehrende Bewegung wird die Lage jener zwei Ebenen dadurch bestimmt, dass beide Normalen nach dem gewöhnlichen Reflexionsgesetz zurückgeworfen werden.

Beim Uebertritt in das zweite Mittel werden beide Normalen gebrochen. Bezeichnen wir mit e und b Einfallswinkel und Brechungswinkel der Wellennormale, mit e' und b' Einfallswinkel und Brechungswinkel der Absorptionsnormale, so lautet das Brechungsgesetz für die Wellennormale:

$$\frac{\sin e}{\sin b} = \frac{n'}{n},$$

wo n und n' die Brechungscoefficienten, resp. für das erste und zweite Mittel, d. i. jeweils das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts im leeren Raum zu derjenigen der betrachteten Welle in dem zugehörigen Mittel, bezeichnen.

Das Brechungsgesetz für die Absorptionsnormale aber lautet:

$$\frac{\sin e'}{\sin b'} = \frac{K''}{K},$$

wo K und K'' die Absorptionscoefficienten, resp. im ersten und zweiten Mittel bedeuten. Dieses Brechungsgesetz der Absorptionsnormale tritt dem bisher allein bekannten Brechungsgesetz der Wellennormale als vollkommen gleichberechtigt an die Seite.

Bezeichnen wir zur Abkürzung die Grösse $K\lambda/2\pi$ mit a und nennen a den Absorptionsindex, so wird die Abhängigkeit der beiden Brechungs- und Absorptionsindices von den beiden Einfallswinkeln in dem speciellen Fall, dass die beiden Normalen in der nämlichen Einfallsebene liegen, bestimmt durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} n^2 - a^2 &= n_0'^2 - a_0'^2, & n^2 a^2 \cos^2(e - e') &= n_0'^2 a_0'^2, \\ n'^2 - a'^2 &= n_0'^2 - a_0'^2, & n'^2 a'^2 \cos^2(b - b') &= n_0'^2 a_0'^2, \end{aligned}$$

zu welchen noch die beiden Brechungsgesetze:

$$\frac{\sin e}{\sin b} = \frac{n'}{n} \quad \text{und} \quad \frac{\sin e'}{\sin b'} = \frac{a'}{a},$$

hinzukommen. Darin bezeichnen n_0 , a_0 , n_0' , a_0' die constanten Werthe, welche n , a , n' , a' für $e = e' = 0$ annehmen.

Durch Elimination von b und b' aus diesen Gleichungen ergibt sich die Abhängigkeit der Indices n' und a' von den Einfallswinkeln e und e' wie folgt:

$$2n'^2 = \sqrt{(n_0'^2 - a_0'^2 - n^2 \sin^2 e + a^2 \sin^2 e')^2 + (2n_0' a_0' - 2na \sin e \sin e')^2} + (n_0'^2 - a_0'^2 + n^2 \sin^2 e + a^2 \sin^2 e'),$$

$$2a'^2 = \sqrt{(n_0'^2 - a_0'^2 - n^2 \sin^2 e + a^2 \sin^2 e')^2 + (2n_0' a_0' - 2na \sin e \sin e')^2} - (n_0'^2 - a_0'^2 - n^2 \sin^2 e - a^2 \sin^2 e'),$$

worin auch n und a noch von den beiden Einfallswinkeln e und e' abhängig sind nach Maassgabe der Gleichungen:

$$2n^2 = \sqrt{(n_0^2 - a_0^2)^2 + \frac{4n_0^2 a_0^2}{\cos^2(e - e')}} + n_0^2 - a_0^2,$$

$$2a^2 = \sqrt{(n_0^2 - a_0^2)^2 + \frac{4n_0^2 a_0^2}{\cos^2(e - e')}} - n_0^2 + a_0^2.$$

Setzt man in diesen Formeln den Einfallswinkel e' der Absorptionsnormale gleich Null (welchen speciellen Fall

Hr. Ketteler allein kennt), ferner $a_0 = 0$, $n_0 = 1$, und dann auch $a = 0$, $n = 1$, so erhält man:

$$2n'^2 = \sqrt{(n_0'^2 - a_0'^2 - \sin^2 e)^2 + 4n_0'^2 a_0'^2} + n_0'^2 - a_0'^2 + \sin^2 e.$$

$$2a'^2 = \sqrt{(n_0'^2 - a_0'^2 - \sin^2 e)^2 + 4n_0'^2 a_0'^2} - n_0'^2 + a_0'^2 + \sin^2 e.$$

Dies sind dieselben Ausdrücke, welche für diesen Fall auch Hr. Ketteler findet. Da Hr. Wernicke¹⁾ gezeigt hat, dass Differentialgleichungen von der Form:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \sum h_m \frac{\partial^m \xi}{\partial t^m} = (L + M) \frac{\partial v}{\partial x} + M \Delta^2 \xi + \sum k_\mu \frac{\partial^\mu}{\partial t^\mu} \Delta^2 \xi,$$

$$\text{wo: } \Delta^2 \xi = \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \text{ und } v = \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z},$$

ist, nothwendig zu diesen Ausdrücken führen, die von mir zu Grunde gelegten Differentialgleichungen aber ebenso wie diejenigen des Hrn. Ketteler in jener allgemeinen Form enthalten sind, so war jene Uebereinstimmung zu erwarten, und Hr. Ketteler hätte wissen können, nicht nur dass ich ihm „auf das katoptrische Gebiet folgen“ könne, sondern dass ich kraft jener Grundgleichungen schon von vornherein mit ihm auf demselben stehen musste. Hinsichtlich der Reflexionstheorie stimme ich in der That mit Hrn. Ketteler im wesentlichen überein und erkenne dessen Verdienste um diesen Theil der theoretischen Optik rückhaltslos an. Namentlich gelange ich auch, abgesehen von grösserer Allgemeinheit, zu den nämlichen Ausdrücken für die Amplituden und Phasenunterschiede der reflectirten und gebrochenen Wellen und zu derselben Auffassung und Erklärung der Totalreflexion.

Inbesondere ergeben sich auch die beiden Gleichungen:

$$n_0'^2 - a_0'^2 = \operatorname{tg}^2 E (1 - 2 \sin^2 E \sin^2 2H),$$

$$n_0'^2 + a_0'^2 = \operatorname{tg}^2 E \sqrt{1 - \sin^2 2E \sin^2 2H},$$

mittelst deren aus dem beobachteten Haupteinfallswinkel E und dem Hauptazimut H der Brechungsindex n_0 und der Absorptionsindex a_0 für senkrechte Incidenz berechnet werden können. Die mit Hülfe dieser Formeln aus den Beobachtungen abgeleiteten Werthe kann man als „beobachtete“

1) Wernicke, Pogg. Ann. 159. p. 226. 1876.

ansehen und, falls sie sich auf Lichtarten von bekannten Wellenlängen beziehen, mit den aus der Theorie der Dispersion mittelst der Gleichungen:

$$n_0^2 - a_0^2 = P, \quad 4n_0^2 a_0^2 = Q^2,$$

wo P und Q bestimmte Functionen der Wellenlänge sind, berechneten Werthen vergleichen.

Während aber hinsichtlich der Reflexionstheorie vermöge der gemeinsamen allgemeinen Form der beiderseitigen Grundgleichungen zwischen Hrn. Ketteler und mir Uebereinstimmung herrscht, besteht hinsichtlich der Dispersionstheorie, welche von der besonderen Form dieser Gleichungen bedingt ist, keine Uebereinstimmung.

Hr. Ketteler hat eine das Selen betreffende Versuchsreihe von Quincke¹⁾ nach seinen Dispersionsformeln berechnet.²⁾ Dieselbe Beobachtungsreihe habe ich auch nach meiner Theorie, nach welcher:

$$P - 1 = \frac{m}{\mu} (\kappa - \varepsilon)^2 \cdot \frac{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon^2 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}},$$

$$Q = \frac{m}{\mu} (\kappa - \varepsilon) \cdot \frac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \kappa \varepsilon \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon^2 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}},$$

ist, der Berechnung unterzogen.

Ogleich es wahrscheinlich ist, dass bei dem rhombisch krystallisirenden Selen die Ausdrücke $P - 1$ und Q in der oben dargelegten Weise eigentlich durch Summen aus je drei gleich den vorstehenden Ausdrücken gebauten Gliedern dargestellt werden müssten, so kann man doch versuchen, mit nur je einem Gliede, d. i. unmittelbar mit den vorstehenden Ausdrücken, auszureichen, indem man sich etwa vorstellt, dass die drei Absorptionsstreifen (die Werthe der drei λ_0) nahe bei einander liegen. In der folgenden Tabelle, welche die der Rechnung zu Grunde gelegten Werthe der Constanten an der Spitze trägt, sind die aus obigen Formeln berechneten Werthe von n_0 und a_0 mit den beobachteten zusammengestellt.

1) Quincke, Pogg. Ann. Jubelb. p. 343. 1874.

2) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 372. 1881.

Tabelle I.

Selen.

$$\lambda_0 = 0,29716; \quad \varepsilon = 1,65506; \quad \kappa = -13,538; \quad \frac{m}{\mu} = 0,042345.$$

	beob.	n_0 ber.	D	beob.	a_0 ber.	D
<i>C</i>	2,851	2,861	-10	0,773	0,824	-51
<i>D</i>	2,734	2,776	-42	1,044	0,944	+100
<i>E</i>	2,672	2,669	+3	1,083	1,066	+19
<i>F</i>	2,603	2,578	+25	1,156	1,151	+5
<i>G</i>	2,381	2,420	-39	1,261	1,268	-7

Bei Hrn. Ketteler sind die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
n_0 :	+ 3,	- 49,	- 2,	+ 32,	- 10
a_0 :	+ 16,	+ 127,	+ 10,	- 20,	- 34.

Hiernach stimmen meine Formeln besser mit der Beobachtung als diejenigen des Hrn. Ketteler (die Summe der Fehlerquadrate beträgt dort 0,017, hier 0,022), wobei noch in Betracht kommt, dass Hr. Ketteler, um Uebereinstimmung herbeizuführen, sich genöthigt sieht, $n_0^2 - a_0^2 - \alpha$ statt $n_0^2 - a_0^2 - 1$ zu setzen und der Constanten α den Werth 6,3533 beizulegen statt des Werthes 1, welchen sie der Theorie zufolge haben sollte.

Wenn Hr. Ketteler meint „constatiren“ zu dürfen, dass Versuchsreihen mit meiner Formel nicht stimmen, „weil und insofern sie mit der seinigen stimmen“, so ist diese Schlussweise zwar kühn, aber, wie das vorstehende Beispiel zeigt, nichtsdestoweniger trügerisch.

Während bei dem nichtmetallischen Selen der massgebende Absorptionsstreifen im Ultraviolett liegt und der Wellenlänge $\lambda_0 = 0,29716$ entspricht, fällt er bei den Metallen ins Ultraroth, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, in welcher eine auf gegossenes Zink sich beziehende Beobachtungsreihe Quincke's¹⁾ nach meinen Formeln berechnet ist.

1) Quincke, l. c.

Tabelle II.
Zink, gegossen.

$$\lambda_0 = 0,80567; \varepsilon = 0,59891; x = -10,1812; \frac{m}{\mu} = 0,31079.$$

	beob.	n_0 ber.	D	beob.	a_0 ber.	D
<i>C</i>	2,740	2,795	— 55	5,153	5,457	— 304
<i>D</i>	1,844	1,844	0	4,939	4,939	0
<i>E</i>	1,226	1,200	+ 26	4,328	4,338	— 10
<i>F</i>	0,992	0,873	+ 119	3,961	3,922	+ 39
<i>G</i>	0,759	0,536	+ 223	3,360	3,365	— 5

Durch ein mühsames Ausgleichungsverfahren würden sich günstigere Werthe der Constanten ermitteln und ein besserer Anschluss erzielen lassen. Da aber mit nur eingliedrigem P und Q eine vollkommene Uebereinstimmung doch nicht zu erhoffen ist, weil das nicht regulär krystallisirende Zink ohne Zweifel mehr als einen Absorptionsstreifen besitzt, so kann man lieber versuchen, aus den vollständigen Formeln für P und Q abgekürzte herzuleiten, die sich innerhalb des Bereiches der Beobachtungen diesen möglicherweise besser anschliessen als die eingliedrig genommenen P und Q . Die mit letzteren durchgeführte Rechnung gibt nun hierzu einen Fingerzeig, indem sie bemerken lässt, dass in dem Zähler des Ausdrucks Q das Glied:

$$x \varepsilon \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}$$

stets beträchtlich grösser ausfällt als das Glied:

$$\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2.$$

Vernachlässigen wir daher dieses gegen jenes, behalten dagegen die Gleichung für P unverändert bei, so erhalten wir die beiden Formeln:

$$n_0^2 - a_0^2 - 1 = M \cdot \frac{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon^2 \cdot \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}},$$

$$2 n_0 a_0 = \frac{\lambda_0}{\lambda} \cdot \frac{N}{\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon^2 \cdot \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}},$$

welche eine weit bequemere Rechnung und namentlich die Bestimmung der vier Constanten λ_0 , ε , M und N aus linea-

ren Gleichungen gestatten. Die mittelst dieser Formeln vorgenommene Berechnung der beiden Indices des Zinks führte zu folgender Tabelle.

Tabelle III.

Zink, gegossen.

$$\lambda_0 = 0,78857; \quad \varepsilon = 0,61688; \quad M = 34,8711; \quad N = 17,8407.$$

	beob.	n_0	ber.	D	beob.	a_0	ber.	D
<i>C</i>	2,740		2,745	- 5	5,153		5,223	- 70
<i>D</i>	1,844		1,874	- 30	4,939		4,858	+ 81
<i>E</i>	1,226		1,289	- 63	4,328		4,330	- 2
<i>F</i>	0,992		1,001	- 9	3,961		3,940	+ 21
<i>G</i>	0,759		0,706	+ 53	3,359		3,398	- 39

Die Uebereinstimmung ist eine befriedigende zu nennen (Summe der Fehlerquadrate 0,021).

Bemerkenswerth ist noch, dass den Beobachtungen zufolge die Differenz $n_0^2 - a_0^2$ zwischen *C* und *D*, also zwischen den Wellenlängen 0,656 und 0,589, zu einem Minimum wird. Nach der Theorie findet sich die diesem Minimum entsprechende Wellenlänge λ_m aus der Gleichung:

$$\lambda_m^2 = \frac{\lambda_0^2}{1 + \varepsilon};$$

mittelst der Constanten der Tab. II findet man hieraus $\lambda_m = 0,637$, mittelst derjenigen der Tab. III $\lambda_m = 0,620$.

Als fernerer Beispiel diene das Aluminium¹⁾, dessen in der folgenden Tabelle berechneten Indices mit den beobachteten eine recht gute Uebereinstimmung zeigen (Summe der Fehlerquadrate 0,004).

Tabelle IV.

Aluminium.

$$\lambda_0 = 1,77729; \quad \varepsilon = 2,48989; \quad M = 192,475; \quad N = 381,827.$$

	beob.	n_0	ber.	D	beob.	a_0	ber.	D
<i>C</i>	1,482		1,529	- 47	3,924		3,947	- 23
<i>D</i>	1,280		1,286	- 6	3,662		3,663	- 1
<i>E</i>	1,099		1,072	+ 27	3,388		3,369	+ 19
<i>F</i>	0,925		0,937	- 12	3,149		3,157	- 8
<i>G</i>	0,783		0,764	+ 19	2,849		2,846	+ 3

1) Quincke, l. c.

Das Minimum von $n_0^2 - a_0^2$ fällt hier in das Ultraroth nach $\lambda_m = 0,951$.

Was die Bemerkung des Hrn. Ketteler über die angebliche „Forderung Lommel's, dass ein Gas an der Grenze seiner Verdünnung für sehr lange Wellen einen unendlich grossen Extinctionscoefficienten habe,“ anlangt, so habe ich eine solche Forderung weder jemals direct gestellt, noch lässt sich dieselbe indirect aus meiner Theorie herauslesen. „Ein Gas an der Grenze seiner Verdünnung“ bedeutet doch wohl nichts anderes als den reinen Aether, in welchem die Körpermasse $m = 0$ ist. Für $m = 0$ ergibt sich aber aus meinen Formeln die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $= 1$ und der Absorptionscoefficient (oder Extinctionscoefficient, wenn man lieber will) gleich Null, wie gross oder wie klein die Wellenlänge auch sein mag. Und auch wenn m nicht Null, sondern ganz beliebig ist, ergibt sich für $\lambda = \infty$ der Absorptionscoefficient gleich Null.

Betrachten wir nun die Dispersionstheorie des Herrn Ketteler etwas näher.

Dieselbe stützt sich auf zwei Sätze, welche als „das Gesetz der Verwandlung der Schwingungsarbeit des inneren Aethers“, und als „das Gesetz der Verwandlung der Schwingungsarbeit der Molecularkräfte der Körpertheilchen“¹⁾ bezeichnet werden. Diese „Gesetze“ sind nicht etwa aus den Principien der Mechanik hergeleitet, sondern es sind „Forderungen“²⁾, welche Hr. Ketteler „formulirt“ und ihnen sodann „den Rang eines dioptrischen Grundgesetzes beilegt.“ Denn die Betrachtungen, durch welche Hr. Ketteler seine Gesetze an der soeben citirten Stelle zu begründen versucht, wird er wohl selbst nicht ernstlich für eine Herleitung derselben aus den Principien der Mechanik ausgeben wollen.

Die Gleichungen, durch welche diese Gesetze ihren analytischen Ausdruck finden, lauten im einfachsten Fall (für ein einziges Absorptionsgebiet) wie folgt:

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 375. 1881.

2) Ketteler, Wied. Ann. 7. p. 659. 1879.

$$m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \delta x + m' \frac{\partial^2 \xi'}{\partial t'^2} \delta x' = e \Delta^2 \xi \delta x,$$

$$m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \delta q + m' \frac{\partial^2 \xi'}{\partial t'^2} \delta q' = - \left(\alpha \xi' + \gamma' \frac{\partial \xi'}{\partial t} \right) \delta q',$$

oder auch: $m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + m' \frac{\partial^2 \xi'}{\partial t'^2} \cdot \frac{\delta x'}{\delta x} = e \Delta^2 \xi,$

$$m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + m' \frac{\partial^2 \xi'}{\partial t'^2} \cdot \frac{\delta q'}{\delta q} = - \left(\alpha \xi' + \gamma' \frac{\partial \xi'}{\partial t} \right) \frac{\delta q'}{\delta q}.$$

Darin sind ξ der Ausschlag der Aethertheilchen, ξ' derjenige der Körpertheilchen, m die in der Volumeneinheit enthaltene Aethermasse, m' die darin vorkommende Körpermasse. Endlich bedeuten die einfachen und gestrichelten δx und δq kleine Verschiebungen, deren Producte in die zugehörige Kraft Hr. Ketteler kurzweg die Beschleunigungs-, resp. Spannungsarbeit nennt.

In diesen Gleichungen „variiren $\delta x'/\delta x, \delta q'/\delta q$ von Farbe zu Farbe“¹⁾, sie sind „Functionen der Wellenlänge λ “ der fortgepflanzten Welle. Bei der vorliegenden Aufgabe handelt es sich aber um die Fortpflanzungsgesetze einer Welle von ganz beliebiger Periode; ihre Wellenlänge λ ist in der That nichts anderes als eine der bei der Integration eingehenden willkürlichen Constanten. Hr. Ketteler arbeitet also mit Differentialgleichungen, welche eine willkürliche Constante, die erst im Integral auftreten darf, bereits enthalten. Solche Differentialgleichungen sind aber durchaus unzulässig, und mit ihnen die auf sie gegründete Dispersionstheorie des Hrn. Ketteler.

Ich wende mich nun zu den Bemerkungen, welche Hr. Ketteler meiner Theorie der Fluorescenz gewidmet hat. Nach derselben ist das Gesetz der Eigenschwingungen der Molecüle (mögen dieselben als Fluorescenz, Phosphorescenz oder Glühen auftreten) gegeben durch den Ausdruck:

$$N e^{-k t} \sin(r t + \psi),$$

welcher mit dem folgenden:

$$N \frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin((r+z)t + \psi)}{k^2 + z^2} dz$$

1) Ketteler, Berl. Monatsber. 1879. p. 883.

in jeder Hinsicht vollkommen identisch¹⁾ ist. Jener Ausdruck ist also gleichbedeutend mit einer Summe unendlich vieler einfach pendelartiger (nach dem Sinusgesetz erfolgender) Schwingungen von verschiedenen stetig aufeinander folgenden Perioden. Die Erfahrung aber, sowie jede Lichttheorie zeigen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer pendelartigen Schwingung in einem durchsichtigen Mittel von ihrer Periode abhängig ist, und dass sonach eine durch obigen Ausdruck gegebene schwingende Bewegung beim Durchgang durch ein Prisma zerlegt und zu einem continuirlichen Spectrum ausgebreitet werden muss. Diese Zerlegung besteht objectiv und ganz unabhängig davon, ob ein Auge vorhanden ist, sie wahrzunehmen.

Hr. Ketteler sucht nun diese, wie mir scheint, ganz unangreifbare Folgerung ad absurdum zu führen, indem er meint, dass alsdann auch der Ausdruck:

$$N e^{-k'z} \sin(r'z + \psi'),$$

welcher unter anderem auch dem von irgend einer absorbirenden Substanz entweder regelmässig oder diffus reflectirten homogenen Licht entspricht, sich in derselben Weise zerlegen lasse, und „sich sonach das wunderliche Resultat ergeben würde, dass auch in diesen letztgenannten beiden Fällen das Spectroskop ein mehr oder minder ausgedehntes Spectrum zeigen sollte.“

Man kann in der That statt des vorstehenden Ausdrucks den völlig gleichbedeutenden:

$$N \frac{k'}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin((r' + y)z + \psi')}{k'^2 + y^2} dy$$

setzen, welcher zeigt, dass jener einer Summe unzählig vieler einfach pendelartiger Schwingungen mit verschiedenen stetig aufeinander folgenden Phasen aber gleicher Periode äquivalent ist. Denn das von der Zeit t abhängige Glied, welches die Schwingungsperiode enthält, ist hier in der

1) Diese Identität enthält die mechanische Erklärung für die Möglichkeit eines continuirlichen Spectrums und scheint daher berufen, in der theoretischen Optik eine wichtige Stelle einzunehmen.

Grösse ψ' inbegriffen, die bei der vorgenommenen Umformung ungeändert bleibt. Dieser Ausdruck stellt also homogenes Licht vor, welches durch das Prisma nicht zerlegt wird, und das „wunderliche Resultat“ reducirt sich lediglich auf einen Irrthum des Hrn. Ketteler.

Mit der Scheidewand, welche Hr. Ketteler zwischen den augenscheinlich so nahe verwandten Erscheinungen der Fluorescenz und Phosphorescenz aufrichten will, indem er sie fluorescirende Schwingungsbewegung als einen stationären Zustand, die phosphorescirende als einen veränderlichen Zustand bezeichnet, kann ich mich nicht einverstanden erklären. Nach meiner Ansicht haben wir es bei der Fluorescenz und Phosphorescenz, und nicht minder bei dem Glühen fester Körper, mit einem durch den Ausdruck:

$$Ne^{-kt} \sin(rt + \psi)$$

dargestellten veränderlichen Schwingungszustand zu thun, welcher bei der Fluorescenz durch die ankommenden Wellenzüge des erregenden Lichtes immer neue Anregung empfängt, wie das Glühen eines Körpers durch fortgesetzte Wärmezufuhr unterhalten wird. Ein Unterschied in diesen Leuchtprocessen besteht aber darin, dass, nachdem die Zufuhr an lebendiger Kraft aufgehört hat, die Schwingungsbewegung bei den fluorescirenden Körpern ausserordentlich rasch, bei den phosphorescirenden und glühenden Körpern dagegen langsam abklingt, ein Unterschied, der theoretisch auf die verschiedenen Werthe der Grösse k zurückzuführen ist. Die Theorie der Phosphorescenz ist sonach in derjenigen der Fluorescenz, wie auch Hr. Ketteler bemerkt, bereits enthalten, soweit nur die analytische Entwicklung in Betracht kommt. Um sie aber vollständig zu machen, bedarf sie einer Ergänzung.¹⁾ Die fluorescirenden Schwingungen sind, nach meiner Ansicht, intramoleculare, sie werden bedingt durch die Molecularkraft (Affinität), welche die Atome zu einem Molecül (mit dem Worte „Molecül“ verbinde ich stets

1) Vergl. Lommel, Lexikon der Phys. und Meteorol., Leipzig 1882. Artikel Emission.

denselben Begriff wie die Chemiker) zusammenhält; das Spectrum des Fluorescenzlichts ist daher ebenso wie das Absorptionsspectrum charakteristisch für die chemische Beschaffenheit des fluorescirenden Körpers. Die phosphorescirenden Schwingungen dagegen sind intermoleculare, sie werden unterhalten von der Molecularkraft (Cohäsion), welche die Molecüle zu festen Körpern oder zu grösseren Moleculargruppen vereinigt und ihnen innerhalb derselben feste Gleichgewichtslagen anweist. Das Spectrum des Phosphorescenzlichtes ist daher nicht durch die chemische Natur eines Körpers bereits vorgeschrieben, sondern kann bei derselben chemischen Substanz, also bei ganz gleichen Molecülen, je nach deren verschiedenen (durch äussere Umstände, wie z. B. verschiedene Darstellungsweise bedingten) Gruppierung sehr verschieden ausfallen. Das Schwefelcalcium z. B. kann je nach der Art seiner Zubereitung roth, orange, gelb, grün, blau und violett phosphoresciren. Eine wesentliche Stütze für die hier geäusserte Ansicht dürfte vielleicht in dem Umstand zu erblicken sein, dass Phosphorescenz durch Bestrahlung (nur von dieser spreche ich hier) bisher nur an festen Körpern beobachtet wurde.

Erlangen, im April 1882.

VI. Ueber die Absorption der Wärme durch Gase und eine darauf beruhende Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen Luft; von Heinrich Heine.

(Dissertation.)

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—10.)

Bei der Untersuchung der Gase hinsichtlich ihrer Wärmeabsorption, wie solche vorzüglich in den letzten 20 Jahren angestellt sind¹⁾, hat ein besonderes Interesse die Kohlen-

1) Ich erwähne besonders die Arbeiten von: Franz, Pogg. Ann. 44. p. 337. 1838. — Magnus, Pogg. Ann. 112. p. 351 u. 497. 1861.

säure, einmal weil sie überhaupt dunkle Wärmestrahlen verhältnissmässig stark absorbirt, dann aber auch, weil sie als Bestandtheil unserer Atmosphäre sicher einen grossen Antheil an der Absorption der Sonnenwärme nimmt, worauf insbesondere in der neuesten Zeit hingewiesen wurde.¹⁾ Durch Hrn. Prof. Röntgen, welcher im Winter 1880/81 die Absorption der Wärme durch Gase mittelst einer neuen, von ihm zuerst angewandten Methode untersuchte und unter anderem besonders darauf hinwies, dass schon ganz kleine Mengen von Kohlensäure in der atmosphärischen Luft genügten, um eine merkliche Wärmeabsorption hervorzurufen, während reine trockene atmosphärische Luft eine solche nicht erkennen liess, wurde ich aufgefordert, Untersuchungen über die Absorption der Wärme durch Gasmischungen, speciell durch Mischungen von Kohlensäure mit Luft und Kohlensäure mit Wasserstoff anzustellen. Bei diesen Untersuchungen ergab sich, wie von Prof. Röntgen²⁾ vermuthet war, dass die erwähnte Methode angewendet werden kann, um den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu bestimmen. — Die bei den Untersuchungen angewandten Apparate wurden zum Theil neu construirt und sollen im Folgenden zunächst besprochen werden.

§. 1. Beschreibung des Apparates.

Der benutzte Apparat besteht aus den folgenden vier Haupttheilen:

114. p. 635. 1861; 118. p. 575. 1863; 121. p. 174 u. 186. 1864; 127. p. 613. 1866; 130. p. 207. 1867. Berl. Monatsber. p. 569 u. 572. 1862. — Tyndall, Pogg. Ann. 113. p. 1. 1862; 114. p. 632. 1861; 116. p. 1 u. 289. 1862; Phil. Mag. (4) 23. p. 252. 1862; (4) 25. p. 200. 1863; (4) 26. p. 30 u. 44. 1863; (4) 28. p. 81, 438 u. 508. 1864; Proc. Roy. Soc. 31. p. 307. 1881. — Wild, Pogg. Ann. 129. p. 57. 1866. — Neumann, Phil. Mag. (4) 31. p. 510. 1866. — Soret, Phil. Mag. (4) 32. p. 478. 1866. (4) 35. p. 469. — Garibaldi, Naturf. 4. p. 248 u. 261. 1871. — Hoorweg, Pogg. Ann. 155. p. 385. 1855. — Buff, Pogg. Ann. 158. p. 177. 1876. — Röntgen, Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilk. 20. p. 52. 1881. — Lecher u. Pernter, Wied. Ann. 12. p. 180. 1881. — Lecher, Wied. Ann. 12. p. 466. 1881.

1) Röntgen, Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilk. 20. p. 52. 1881. Lecher, Wied. Ann. 12. p. 466. 1881.

2) l. c. p. 58.

1) Die horizontal aufgestellte Röhre *A* (vgl. Fig. 1, 2 und 5) mit der Bestimmung, die zu untersuchenden Gase aufzunehmen; in ihr erfolgte die Absorption der Wärmestrahlen durch das betreffende Gas.

2) Die einerseits mit *A*, andererseits mit *F* verbundene Glasröhre *E* (vgl. Fig. 1 und 2), welche dazu diente, zwei Gase wie Kohlensäure und Luft in verschiedenen, aber ganz bestimmten Verhältnissen mit einander zu mischen.

3) Der durch ein Glasstück mit *A* verbundene Knoll'sche Pantograph (vgl. Fig. 4. und 5), welcher den Zweck hatte, die infolge der Wärmeabsorption in *A* auftretende Drucksteigerung zu messen.

4) Endlich der vor dem einen Ende des Rohrs *A* aufgestellte und als Wärmequelle dienende Bunsen'sche Brenner *L* mit seinem Schornstein *R* (vgl. Fig. 2 und 5).

Diese Theile sollen nun zunächst in Folgendem genauer beschrieben werden.

Die 70,27 mm lange, inwendig hoch polirte Messingröhre *A* (vgl. Fig. 1 und 2), welche einen inneren Durchmesser von 30,27 mm hat, und deren Wandstärke etwa 6 mm beträgt, ist an dem einen Ende luftdicht verschlossen durch eine ebenfalls polirte Messingplatte *B*, die mit einem leichtflüssigen durch Zusammenschmelzen von Colophonium, gelbem Wachs und altem Kautschukschlauch erhaltenen Kitt aufgekittet und ausserdem noch mittelst einer Ueberfangschraube fest gegen das Rohr *A* gedrückt wurde. Das andere Ende der Absorptionsröhre *A* ist abgeschlossen durch eine geschliffene und gut polirte, 5 mm dicke Steinsalzplatte *C*, die mit demselben vorher erwähnten Kitt ebenfalls luftdicht und sauber an *A* befestigt war. Zur Befestigung der beiden Platten wurde immer möglichst wenig Kitt genommen, und die Platten wurden, nachdem die Röhre *A* genügend vorgewärmt war, fest aufgedrückt. Nahe an den beiden Enden der Röhre *A* sind einander diametral gegenüber zwei durchbohrte Ansätze *D* und *D*₁ mit luftdicht schliessenden Messinghähnen α_1 und α_2 angebracht; α_1 ist ein Dreiweghahn, ein Weg führt durch eine axiale Durchbohrung nach aussen. Der Durchmesser der Durchbohrung von *D* beträgt 1,15 mm,

der von D_1 dagegen 2,34 mm. Zum Drehen der Hähne α_1 und α_2 wurde ein Schlüssel mit Holzgriff benutzt, damit nicht die Temperatur des Apparates durch Berührung mit der Hand geändert werde. In den oberen Ansatz D ist ein Glasröhrchen H eingekittet, während an den unteren Ansatz D_1 mittelst einer Ueberwurfsschraube eine Messinghülse angesetzt werden kann, in welcher das Glasrohr E eingekittet ist; durch ein dünnes Lederscheibchen wurde auch hier zwischen D_1 und der Messinghülse an E ein luftdichter Schluss erreicht. Das Glasrohr E hat bei α_3 einen gut eingeschliffenen Dreiweghahn aus Glas, dessen Wege Fig. 3 zeigt; ungefähr 40 mm unter diesem Hahne erweitert sich das Glasrohr bis zu einem Durchmesser von circa 20 mm, während es sich noch tiefer bei b (vgl. Fig. 2) wieder bis auf ungefähr 1 mm verengt und dann abermals die Weite von 20 mm annimmt. An das untere Ende des Glasrohres E ist ein dickwandiger, mit Hanfeinlage versehener Kautschukschlauch J gesetzt, dessen anderes Ende mit dem Glasgefäße F verbunden ist. Dieses Gefäß F , welches wie der Kautschukschlauch J und ein Theil des Rohres E Quecksilber enthält, ist an einem Schlitten befestigt, der an dem Holzstative S_1 verschiebbar und in solcher Höhe durch eine Schraube festzuhalten ist, dass die Quecksilbersäule in E sich in bestimmter Höhe einstellt. Die Absorptionsröhre A ruht ebenfalls auf einem hölzernen Stativ S ; durch einen Holzklotz wird sie mittelst zweier Holzschrauben, welche an ihr seitlich vorbei in das Stativ S fassen, hinreichend festgehalten. Sowohl S als S_1 sind mit Zwingen an einer Tischplatte so befestigt, dass der Kautschukschlauch J , durch welchen E und F communiciren, frei vor der Tischplatte herunterhängt.

Die oben beschriebene Absorptionsröhre A kann nun weiter in Verbindung gesetzt werden mit einem Knoll'schen Pantographen, und zwar auf folgende Weise: Ein T-Stück G_1 G_2 G_3 von Glas mit einem Dreiweghahn α_1 ist durch einen Schliff bei G_1 mit dem Glashahn α_3 verbunden (vgl. Fig. 3 und 5); die Länge dieses Schenkels G_1 beträgt 120 mm und sein innerer Durchmesser 2 mm. Der andere Schenkel

G_3 dieses T-Stückes, welcher denselben inneren Durchmesser wie G_1 und eine Länge von 100 mm besitzt, führt zu dem Marey'schen Tambour des Pantographen, dessen Construction Fig. 4 und 5 veranschaulicht. Eine Metallkapsel K vom Durchmesser 33 mm ist mit einer dünnen elastischen Kautschukmembran überzogen, sodass die Kapsel durch die Membran luftdicht verschlossen ist (die ursprünglich vom Mechaniker Rothe in Prag auf dem Tambour gespannte Membran aus grauem Kautschuk wurde ersetzt durch eine aus dünnem braunen Kautschuk, da es sich zeigte, dass letztere viel weniger leicht fehlerhafte Stellen als erstere bekam, und weil bei der rothen Membran die Elasticität sehr constant blieb). Auf der ziemlich stark gespannten Membran ruht, ohne an dieselbe festgekittet zu sein, wie dies ursprünglich bei dem neu bezogenen Apparat der Fall war, ein Metallblättchen M , welches durch einen kleinen, um den festen Punkt c drehbaren Stift mit dem einarmigen Hebel Q in Verbindung steht. Dieser aus leichtem Holze verfertigte Hebel Q ist um die in dem Metallstück V drehbare Axe d beweglich, sodass das mit einem feinen Stift versehene Ende e des Hebels sich hebt, sobald durch einen Ueberdruck in K die Membran ausgebaucht wird; der Hebelarm ec hat eine Länge von 90 mm, während die Entfernung der zwei Punkte c und d nur 3,5 mm beträgt, sodass eine kleine Drucksteigerung in K schon eine gut sichtbare Erhebung der Spitze e zur Folge hat. Das Metallstück V ist durch eine Feder mit dem Metallstück W und letzteres wieder durch eine Schraube fest mit dem Metallstabe XY verbunden; an diesem Stabe XY ist ebenfalls die Kapsel K durch den Arm U festgeschraubt. Der Stab XY selbst mit dem ganzen Tambour wird getragen von einer starken Feder N , welche mittelst der Hülse f an der runden Messingstange Z verschiebbar und durch die Schraube s_3 so festzuklemmen ist, dass die Spitze e in gewünschter Höhe die Trommel T berührt. Zur genaueren Höheneinstellung der Spitze dient noch die Schraube s_1 , während die Schraube s_2 , welche sich in einem festen an f angesetzten Arm g bewegt und auf die Feder N drückt, den Zweck hat, die Spitze mit einem leicht-

ten Druck an die Trommel T anzulegen. Mit der feinen Spitze bei e schreibt der Hebel seine Bewegung auf den mit berusstem Glanzpapier überzogenen hohlen Messingcylinder T auf, der einen Durchmesser von 100 mm hat und etwa in 50 Secunden mit genügend gleichmässiger Geschwindigkeit einmal um seine Axe rotirt; diese Bewegung der Trommel T wird bewirkt durch ein Uhrwerk, welches sich in der Messingkapsel O befindet.

Um die Druckangaben des Pantographen auf Druck in Millimetern Wasser zu reduciren, wurde vorübergehend an die eine Oeffnung β des Tambours K (vgl. Fig. 5) ein Wassermanometer und an die andere, durch ein Hähnchen a_5 verschliessbare Oeffnung ein Kautschukschlauch gesetzt; man liess dann zunächst, ohne dass ein Ueberdruck in K vorhanden war, durch die Spitze e des Hebels eine horizontale Linie, die Nullcurve, auf den Cylinder aufzeichnen. Hierauf wurden durch Erhöhung des Druckes der Luft im Tambour K , welche Drucksteigerung an dem Manometer mit Hülfe eines Kathetometers abgelesen wurde, verschiedene Erhebungen der Hebelspitze e hervorgebracht und mit diesen Stellungen* des Hebels ebenfalls horizontale Linien parallel der Nullcurve hergestellt. Die Abstände der einzelnen so erhaltenen Curven von der Nullcurve wurden bestimmt, und es ergab sich aus zwei Reihen von Beobachtungen, dass die Erhebungen des Hebels wenigstens nahezu proportional den Drucken waren, durch welche jene Erhebungen verursacht wurden. In den zunächst folgenden zwei Tabellen sind die hierher gehörigen Beobachtungen zusammengestellt; in denselben gibt die erste Columne die Höhen der Curven über der Nullcurve und die zweite die entsprechenden, am Manometer abgelesenen Drucke in Millimetern Wasser; die dritte Columne enthält die aus den zwei ersten sich ergebenden Drucke in Millimetern Wasser, die nothwendig sind, damit die Spitze des Hebels um 1 mm steigt.

Aus Tab. I ergibt sich als Mittelwerth 1,45 mm und aus Tab. II 1,47 mm, sodass man als Hauptmittel 1,46 mm Wasser erhält für den Druck, der ein Steigen der Spitze e um einen Millimeter bewirkt.

Tabelle I.

Höhe der Curve	Druck in mm Wasser	Druck zum Steigen um 1 mm
1,6 mm	2,1 mm	1,31 mm
3,1 "	5,2 "	1,59 "
7,0 "	10,6 "	1,51 "
12,0 "	17,5 "	1,46 "
15,2 "	22,1 "	1,45 "
19,3 "	27,4 "	1,42 "
21,8 "	31,0 "	1,42 "
23,7 "	34,5 "	1,46 "
27,0 "	38,6 "	1,43 "
30,5 "	44,0 "	1,44 "
34,2 "	50,0 "	1,46 "

Tabelle II.

Höhe der Curve	Druck in mm Wasser	Druck zum Steigen um 1 mm
1,5 mm	2,2 mm	1,47 mm
3,5 "	5,3 "	1,51 "
5,0 "	7,3 "	1,46 "
7,2 "	11,0 "	1,53 "
9,2 "	12,8 "	1,39 "
12,0 "	17,8 "	1,48 "
16,2 "	24,3 "	1,50 "
20,6 "	30,4 "	1,48 "
24,2 "	34,8 "	1,44 "
28,5 "	40,9 "	1,44 "
34,3 "	49,9 "	1,44 "

Der Bunsen'sche Brenner *L*, dessen Flamme als Wärmequelle dient, ist auf dem Tischchen *P* (vgl. Fig. 2) festgeschraubt, welches mittelst einer Schlittenvorrichtung an dem Stativ *S* verschiebbar ist und in passender Höhe festgestellt werden kann. Auf dem Bunsen'schen Brenner steht ein Schornstein *R*, welcher der Steinsalzplatte gegenüber eine Oeffnung hat. Dieser Schornstein, bestehend aus einem verzinnnten Eisenblechcylinder von ungefähr 40 mm Durchmesser, ist mit Ausnahme der Seite, welche er der Steinsalzplatte zukehrt, fast seiner ganzen Länge nach mit einem zweiten Cylinder umgeben; der Raum zwischen beiden Cylindern ist mit Wasser angefüllt, dessen Stand durch die Röhre *r* angegeben wird, und dessen Temperatur zu jeder Zeit durch ein Thermometer *t* bestimmt und durch eventuelles Ersetzen des Wassers ziemlich constant erhalten werden kann. Die Innenseite des centralen Cylinders ist mit einer aus Schellack, Spiritus und Russ hergestellten Schwärze angestrichen. Vor der Steinsalzplatte 5 mm von ihr entfernt befindet sich ein Schirm *M'*, bestehend aus einer polirten ebenen Messingplatte von etwa 160 mm Durchmesser, welche in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung von demselben Radius wie das Rohr *A* besitzt; der Schirm lässt bloss die Strahlen der Flamme, welche durch die Steinsalzplatte in das Innere der Absorptionsröhre *A* hineingeschickt werden sollen, durchgehen, während alle anderen von ihm reflectirt werden. Durch vier Messingstreifen ist der Schirm mit einem Messingringe verbunden, der auf *A* geschraubt wird; zwischen ihm und der

Steinsalzplatte kann die Luft noch frei circuliren. Dadurch dass der Tisch *P* mit seinem Brenner *L* an dem Stative *S* und der Schirm *M'* an dem Rohre *A* befestigt ist, welches wiederum auf dem Stative *S* ruht, wird erreicht, dass bei etwaigen Erschütterungen die gegenseitige Lage der einzelnen Theile des Apparates, und zwar besonders die der Flamme zu dem Ende des Rohres *A* mit der Steinsalzplatte in keiner Weise geändert wird. Die Entfernung der Mitte der Flamme von der Steinsalzplatte beträgt etwa 36 mm, während die obere Oeffnung des Bunsen'schen Brenners ungefähr 30 mm tiefer als die Mitte der Steinsalzplatte liegt. Aus verschiedenen Versuchen hatte sich ergeben, dass dieses die günstigste Stellung war. Die Oeffnung des Schornsteins gegenüber der Steinsalzplatte ist so gross, dass möglichst viele Strahlen der Flamme in die Röhre *A* gelangen können. Der Bunsen'sche Brenner hat eine einfache Vorrichtung zum Weiterbrennen, die darin besteht, dass ein kleines Röhrchen *l*, welches von dem Hauptrohre des Brenners vor dem Hahn desselben sich abzweigt und nach oben bis zur Mündung des Hauptrohres reicht, eine kleine, auch bei geschlossenem Hahne des Brenners *L* brennende Flamme speist; wird der Hahn des Brenners geöffnet, so wird auch augenblicklich der ganze Brenner durch das kleine Flämmchen angezündet.

Um den Gasdruck controliren und zugleich reguliren zu können, wird das Leuchtgas von der Gasleitung zunächst in eine grosse Wulf'sche Flasche geleitet, an der sich ein Wassermanometer befindet; von dieser Flasche führt ein Kautschukschlauch zu einem auf einem Seitentische stehenden ähnlichen Brenner wie *L*, der vor jedem Versuch angezündet wird, um den Hahn des Leuchtgasrohres so zu stellen, dass der Druck des Leuchtgases in der Wulf'schen Flasche bei allen Versuchen 42 mm beträgt. Erst nachdem dieses geschehen ist, wird der Kautschukschlauch an den Brenner *L* angesetzt. Auf diese Weise wird auch vermieden, dass der Apparat, und zwar besonders der Schornstein sich unnöthig erwärmt, indem erst unmittelbar vor jedem Versuche der Kautschukschlauch an den Brenner *L* gesetzt und dann das kleine Flämmchen angezündet wird.

§ 2. Herstellung von Gasmischungen.

Das Herstellen von Gasmischungen, z. B. von Luft und Kohlensäure, wurde mit den beschriebenen Vorkehrungen in der Weise gemacht, dass man zunächst Kohlensäure, welche aus Schwefelsäure und kohlensaurem Natron bereitet und mittelst Chlorcalcium und Phosphorsäure sorgfältig getrocknet war, durch G_2 α_4 G_1 α_3 und α_2 (vgl. Fig. 1 und 5) in den Apparat leitete; dabei waren die Hähne so gestellt, dass durch α_4 das Rohr G_2 nur mit G_1 und durch α_3 das Rohr G_1 nur mit dem Apparat A in Verbindung stand; der Hahn α_1 war ebenfalls geöffnet. Das bei α_1 austretende Gas wurde durch einen Kautschukschlauch mit angesetztem Glasrohr in Glycerin geleitet, um die Geschwindigkeit des Durchströmens, die immer eine sehr geringe war, controliren zu können; Wasser wurde deshalb nicht genommen, weil dabei zu befürchten gewesen wäre, dass Wasserdämpfe rückwärts in den Apparat diffundiren könnten. Durch Heben des Gefäßes F war vorher alle Luft aus E entfernt, sodass die Quecksilbersäule unmittelbar unter dem Hahne α_3 stand; es wurde aber, nachdem Kohlensäure etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden durch den Apparat geströmt war, das Gefäß F wieder etwas gesenkt und durch den Hahn α_3 auch in das Glasrohr E etwas Kohlensäure eingelassen. Dann wurde, während A und E durch α_3 communicirten, F so gestellt, dass der obere Rand des Schlittens eine Marke m erreichte, wodurch sich das Quecksilber in E genau bis zur Höhe α_2 einstellte; erst jetzt wurde der Apparat bei α_1 durch den Hahn abgeschlossen, sodass also das ganze Rohr A von α_1 bis α_2 mit reiner Kohlensäure gefüllt und der Druck dieser Kohlensäure im Apparat gleich dem Barometerstande war. Hierauf wurde in das Glasrohr H atmosphärische Luft, welche durch Kalilauge von Kohlensäure vollständig befreit und mittelst Chlorcalcium und Phosphorsäure gut getrocknet war, eingeleitet; diese Luft strömte aber zunächst durch die zweite Durchbohrung des Hahnes α_1 , somit nicht in den Apparat A , sondern in das Freie und entfernte dadurch die noch im Röhrchen H zurückgebliebene Kohlensäure. Um nun einen Theil der Kohlensäure im Rohre

A durch Luft zu ersetzen, wurde das Gefäss *F* bis zu einer Marke *n* gesenkt, wodurch man erreichte, dass die Quecksilbersäule genau bei *b* sich einstellte, und ein Theil der Kohlensäure aus *A* in *E* übertrat; der Hahn α_3 wurde hierauf unter 45° gestellt, sodass alle Wege dieses Hahnes abgeschlossen waren, und erst wenn *F* etwas höher als die Marke *m* gehoben war, wurde durch α_3 *E* und *G*₁ in Verbindung gesetzt, so dass die in *E* sich befindende Kohlensäure durch *G*₂ nach aussen entfernt wurde, und das Quecksilber bei α_1 sich einstellte. Nachdem jetzt der Hahn α_3 wieder unter 45° gestellt und *F* bis zu einer Marke *p* gesenkt war, wodurch das in dem kleinen Raum unter dem Hahne α_3 sich noch befindende Gas im Verhältniss der Volumina von *A* und *A* + *E* bis α_2 ausgedehnt, und wodurch erreicht wurde, dass sowohl im Apparat *A* als auch in dem kleinen Raum unter dem Hahne α_3 das Gas denselben Druck hatte: wurde α_1 so gedreht, dass die Luft nicht mehr nach aussen, sondern in den Apparat *A* strömte; dadurch würde das Quecksilber in *E* gefallen sein, wenn nicht durch allmähliches Heben des Gefässes *F* bis zur Marke *m* dieses vermieden wäre. In dem Momente, wo der Rand des Schlittens die Marke *m* erreichte, und das Quecksilber bei α_2 sich einstellte, wurde der Hahn α_1 geschlossen, und es war jetzt der Apparat wiederum von α_1 bis α_2 mit Gas (Kohlensäure und Luft) unter Atmosphärendruck gefüllt. Um die zwei Gase jetzt gut mit einander zu mischen, wurde das Gefäss *F* einige mal gesenkt und gehoben, wodurch ein Theil des Gases aus *A* in *E* übertrat und wieder in *A* zurückgeführt wurde; dieses abwechselnde Hinüberführen eines Theiles des Gases aus *A* nach *E* und umgekehrt stellte eine gleichmässige Mischung her. Auf ganz dieselbe Art wurde zum zweiten, dritten u. s. w. mal Luft zugelassen, nachdem jedesmal vorher ein Theil der Gas Mischung in der angegebenen Weise entfernt war; nach jedem Zulassen von Luft wurde die vollständige Mischung durch Heben und Senken von *F* bewirkt.

Um nach jedem Luftzusatze den Procentgehalt der Mischung an Kohlensäure zu bestimmen, war es nöthig, das Verhältniss des Volumens *x* des Apparates von dem

Hahne α_1 bis zur Marke α_2 zu dem Volumen y des Glasrohres E von der Marke α_2 bis zur Marke b zu kennen. Nach dem ersten Zusetzen von Luft verhält sich nämlich das in dem Gemisch enthaltene Volumen Kohlensäure zu dem ganzen Gasvolumen wie x zu $x + y$. Bezeichnet man also die ursprüngliche Kohlensäuremenge durch 100, so hat man nach dem ersten Zulassen von Luft in dem Apparate $100 \cdot x/(x + y)$ Theile Kohlensäure und dazu $100 \cdot y/(x + y)$ Theile Luft.

Genau auf dieselbe Weise erhält man den Procentgehalt der Mischung an Kohlensäure nach dem zweiten Zulassen von Luft, indem man einfach wieder den Kohlensäuregehalt, den man vor dem Zulassen von Luft hatte, mit $x/(x + y)$ multiplicirt, d. h. nach dem zweiten Zulassen von Luft hat man noch $100 \cdot x/(x + y)^2$, und allgemein nach dem n . Zulassen von Luft noch $100 (x/(x + y))^n$ Proc. Kohlensäure in der Mischung. Kennt man also das Verhältniss von x zu y oder vielmehr das Verhältniss $x/(x + y)$, so kann man den Procentgehalt an Kohlensäure nach jedem Zusatze von Luft bestimmen.

Um dieses Verhältniss $x/(x + y)$ zu bekommen, wurden die Volumina x und y durch Messen, bzw. durch Wägen bestimmt. Mit Hülfe einer Theilmaschine wurde die Länge des vom Mechaniker Jung in Giessen sorgfältig gearbeiteten Rohres A , dann der Durchmesser desselben, ferner die Längen der Ansätze D und D_1 , soweit diese in Betracht kamen, und endlich die Durchmesser der Durchbohrungen dieser Ansätze möglichst genau gemessen; das Volumen des Glasrohrstückes bis zur Marke α_2 , welches zu dem aus den obigen Messungen berechneten Volumen zu addiren ist, um x zu erhalten, und ebenso das Volumen y wurde durch Wägen mit Quecksilber gefunden. Es ergaben sich bei diesen Bestimmungen die im Folgenden zusammengestellten Werthe:

1) Für das Rohr A wurden gefunden als Länge L die Werthe:

70,27 mm, 70,28 mm und 70,27 mm, also im Mittel $L = 70,27$ mm;

als Durchmesser d am Ende, wo sich der Ansatz D befindet:

30,30 mm, 30,27 mm, 30,27 mm und 30,30 mm, also im Mittel
 $d = 30,29$ mm;

als Durchmesser d_1 am Ende, wo sich der Ansatz D_1 befindet:

30,23 mm, 30,24 mm, 30,28 mm und 30,24 mm also im Mittel
 $d_1 = 30,25$ mm.

Das Volumen des Rohres A ist mithin:

$$v_1 = \frac{\pi L}{3} \left(\frac{d^2}{4} + \frac{d_1^2}{4} + \frac{d \cdot d_1}{4} \right) = 50569,1 \text{ cmm.}$$

2) Für den Ansatz D wurden gefunden als Länge l die Werthe:

23,34 mm und 23,36 mm, also im Mittel $l = 23,35$ mm;

als Durchmesser δ : 1,15 mm, 1,16 mm, 1,14 mm und 1,14 mm, also im Mittel $\delta = 1,15$ mm.

Das Volumen der Durchbohrung dieses Ansatzes D ist mithin $v_2 = (\delta^2/4) \pi \cdot l = 24,253$ cmm.

3) Für den Ansatz D_1 wurden gefunden als Länge l_1 die Werthe:

34,13 mm, 34,12 mm und 34,13 mm, also im Mittel $l_1 = 34,13$ mm;

als Durchmesser δ_1 : 2,37 mm, 2,32 mm und 2,32 mm, also im Mittel $\delta_1 = 2,34$ mm.

Das Volumen der Durchbohrung dieses Ansatzes ist demnach $v_3 = (\delta_1^2/4) \pi l_1 = 146,777$ cm.

4) Das Gewicht des Quecksilbers, welches das Glasrohr E bis zur Marke a_2 anfüllte, betrug 11,47 g bei einer Temperatur von 23°C. , sodass also $v_4 = 11470 / (13,596 (1 - 0,0001815 \cdot 23)) = 847,163$ cmm. Darnach ist $x = v_1 + v_2 + v_3 + v_4 = 51587,293$ cmm.

5) Das Gewicht des Quecksilbers, welches das Glasrohr E von a_2 bis b anfüllte, betrug 318,72 g bei 23°C. , sodass also $y = 318720 / (13,596 (1 - 0,0001815 \cdot 23)) = 23540,5$ cmm.

Die erhaltenen Werthe von x und y geben nun weiter:

$$\frac{x}{x+y} = 0,6867.$$

Das Verhältniss $x/(x+y)$ wurde auch mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes gefunden. Nachdem dazu der Apparat A mit trockener atmosphärischer Luft gefüllt und die Quecksilberkuppe in E bei a_2 eingestellt war, wobei durch

α_3 der Apparat A und die Röhre E communicirten, wurde der Hahn α_1 geschlossen, sodass also der Druck der Luft in dem Apparat A gleich war dem äusseren Atmosphären-druck. Hierauf wurde das Gefäß F bis zur Marke n heruntergelassen, sodass die Quecksilbersäule in E genau bei b stand; dieser Stand des Quecksilbers in E sowie der in F wurde mit einem Kathetometer abgelesen, und es ergaben sich für die Differenz der Höhen beider Quecksilbersäulen die Werthe: 232,9 mm, 233,0 mm, 232,7 mm, 232,9 mm, 232,8 mm und 232,8 mm, also im Mittel $h = 232,85$ mm.

Zu dieser Differenz musste noch die in der engen Röhre bei b stattfindende Capillardepression addirt werden; fünf Versuche ergaben für diese Depression γ die Werthe: 4,4 mm, 4,2 mm, 4,2 mm, 4,2 mm und 3,9 mm, also im Mittel $\gamma = 4,2$ mm.

Nach dem Mariotte'schen Gesetz ist nun

$$x \cdot b = (x + y) \{b - (h + \gamma)\},$$

und hieraus ergibt sich für den beobachteten Barometerstand $b = 756,2$ mm das Verhältniss:

$$\frac{x}{x + y} = \frac{b - h - \gamma}{b} = 0,6865.$$

Nimmt man aus den zwei Werthen für $(x/x + y)$ das Mittel, so erhält man:

$$\frac{x}{x + y} = 0,6866.$$

für den Procentgehalt der einzelnen Mischungen an Kohlensäure ergibt diese Zahl die Werthe, welche in Tabelle III zusammengestellt sind.

Tabelle III.

1. Nach unmittelbarer Füllung des Apparates mit CO ₂ : 100 Proc. CO ₂ .						
2.	Nach dem	1.	Zulassen von	Luft:	100 · 0,6866 = 68,660	..
3.	"	2.	"	"	100 · 0,6866 ² = 47,142	"
4.	"	3.	"	"	100 · 0,6866 ³ = 32,368	"
5.	"	4.	"	"	100 · 0,6866 ⁴ = 22,223	"
6.	"	5.	"	"	100 · 0,6866 ⁵ = 15,259	"
7.	"	6.	"	"	100 · 0,6866 ⁶ = 10,477	"
8.	"	7.	"	"	100 · 0,6866 ⁷ = 7,194	"
9.	"	8.	"	"	100 · 0,6866 ⁸ = 4,939	"
10.	"	9.	"	"	100 · 0,6866 ⁹ = 3,391	"
11.	"	10.	"	"	100 · 0,6866 ¹⁰ = 2,328	"
12.	"	11.	"	"	100 · 0,6866 ¹¹ = 1,599	"

13.	Nach dem	12.	Zulassen von	Luft:	$100 \cdot 0,6866^{12} =$	1,098	Proc. CO_2 .
14.	"	"	13.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{13} =$	0,754 "
15.	"	"	14.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{14} =$	0,517 "
16.	"	"	15.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{15} =$	0,355 "
17.	"	"	16.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{16} =$	0,244 "
18.	"	"	17.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{17} =$	0,167 "
19.	"	"	18.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{18} =$	0,115 "
20.	"	"	19.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{19} =$	0,079 "
21.	"	"	20.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{20} =$	0,054 "
22.	"	"	21.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{21} =$	0,037 "
23.	"	"	22.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{22} =$	0,026 "
24.	"	"	23.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{23} =$	0,018 "
25.	"	"	24.	"	"	$100 \cdot 0,6866^{24} =$	0,012 "

Genau dasselbe Verfahren wurde bei der Herstellung von Mischungen aus Kohlensäure und Wasserstoff befolgt.

§ 3. Methode der Absorptionsversuche.

Hatte man durch die Hähne α_2 , α_3 und α_4 das Innere des mit der zu untersuchenden Mischung gefüllten Apparates *A* mit dem Tambour *K* verbunden, während alle nach aussen führenden Oeffnungen abgeschlossen waren, und man stellte dann die Bestrahlung des Gases durch Oeffnen des Hahnes am Bunsen'schen Brenner *L* her, so wurden von dem Gase in *A* die Strahlen mehr oder weniger stark absorbiert, wodurch sich das Gas selbst erwärmte, und der Druck desselben sich vergrösserte; diese Druckzunahme wurde dann mit Hülfe des Tambours gemessen. Bevor die Bestrahlung eintrat, liess man den Cylinder *T* erst einmal um seine Axe rotiren und die Hebelspitze *e* bei geöffnetem Hahne α_5 des Tambours eine horizontale Linie, die Nullcurve, aufzeichnen; sobald dann die Bestrahlung nach Schliessung des Hahnes α_5 eintritt, erhebt sich die von der Spitze *e* des Hebels beschriebene Curve, wenn das Gas überhaupt Wärme absorbiert, anfangs ziemlich steil ansteigend über die Nullcurve, während nach einiger Zeit, wo die von dem Gase absorbierte Wärmemenge gleich ist der Menge Wärme, welche dasselbe an die Wand des Messingrohres *A* abgibt, die Curve nur noch wenig ansteigt und nahezu parallel zur Nullcurve verläuft (vgl. Fig. 7, 8, 9, und 10). Wird durch Schliessen des Hahnes am Bunsen'schen Brenner die Bestrahlung unterbrochen, so sinkt die Curve ziemlich plötzlich auf die Nullcurve zurück, erreicht

diese aber nicht vollständig. Dieses Nichtwiedererreichen der Nullcurve sowie das vorhin erwähnte nicht vollständige Parallelsein der Curve mit der Nullcurve kommt daher, dass die Gefässwand des Rohres *A* sowie die Steinsalzplatte während der Bestrahlung sich auch etwas erwärmt; dadurch aber, dass die Messingwände der Absorptionsröhre *A* verhältnissmässig dick genommen wurden (6 mm), und die Steinsalzplatte wenig Wärme absorbirt, konnte der Betrag dieser Erwärmung auf ein Minimum reducirt werden, sodass z. B. die Curve nach Unterbrechung der Bestrahlung nur etwa 0,5 mm über der Nullcurve verlief.

Es kam nun darauf an, die durch Absorption entstandene Erwärmung und Druckzunahme des in *A* eingeschlossenen Gases zu bestimmen, und hierfür hat man in dem Abstände der Absorptionscurve von der Nullcurve ein directes Maass. Um diesen Abstand zu bestimmen, wurde das Curvenblatt von der Trommel entfernt und die Zeichnung mittelst Schellacklösung fixirt und nun so verfahren, dass man zunächst bei allen Curven dieselbe möglichst grosse Länge *c* von dem Anfangspunkte der Absorptionscurve aus auf der Nullcurve abtrug und dann für den so erhaltenen Punkt den Abstand der zu messenden Curve von der Nullcurve bestimmte. Anfangs wurde zu dieser Messung eine Theilmaschine benutzt; allein da sich ergab, dass die Bestimmung der Höhen nur bis auf 0,1 mm zweckmässig war, und dass eine grössere Genauigkeit den durch verschiedene Ursachen entstehenden Fehlern nicht entsprechen würde, so wurden die Abstände mit Hülfe eines in halbe Millimeter getheilten Masstabes unter Benutzung einer Lupe gemessen. Von den auf diese Weise erhaltenen Zahlen wurde die oben erwähnte Erhebung der Curve, welche nicht eine Folge der Wärmeabsorption des Gases war, sondern durch die Erwärmung des Apparates hervorgerufen wurde, und welche in der Entfernung *c* vom Anfangspunkte der Absorptionscurve 0,4 mm betrug, subtrahirt und die so erhaltene Grösse als Höhe der Curve bezeichnet. In dem Falle, wo während der Dauer der Bestrahlung (halbe Umdrehungszeit der Trommel des Pantographen d. h. 25 bis 30 Secunden) die Temperatur oder der

Barometerstand beträchtlich sich ändert, was man sofort daran erkennt, dass der zweite Theil der Curve, welcher nach Unterbrechung der Bestrahlung von der Hebelspitze e beschrieben wird, einen anderen Abstand wie gewöhnlich von der Nullcurve hat, wird die Höhe der Curve in der Weise bestimmt, dass man von der in der Entfernung c vom Anfangspunkt der Curve gemessenen Grösse nicht 0,4 mm, sondern eben jenen Abstand subtrahirt, den der zweite Theil der Curve in der Entfernung c vom Unterbrechungspunkte der Bestrahlung an von der Nullcurve hat. Im übrigen möge bemerkt werden, dass bei den folgenden Versuchen Beobachtungen bei solchen plötzlichen Aenderungen der Temperatur und des Barometerstandes möglichst vermieden und ausgeschlossen wurden.

Absorbirte das der Bestrahlung ausgesetzte Gas durchaus keine Wärme, wie sich dieses bei getrockneter, von Kohlensäure vollständig befreiter atmosphärischer Luft und bei reinem getrockneten Wasserstoff ergab, so erschien die Absorptionscurve in Form einer vollständig geraden Linie, welche aber in Folge der erwähnten Erwärmung der Röhre A nicht mit der Nullcurve zusammenfiel, sondern schwach gegen dieselbe geneigt verlief, und zwar so, dass sie in der Entfernung c von ihrem Anfangspunkte um 0,4 mm über der Nullcurve lag. (Vgl. Curve 16 in Fig. 7, Curve 11 in Fig. 8 und Curve 1 in Fig. 9).

Ich will hier noch erwähnen, dass es ein Leichtes gewesen wäre, die Erhebung der Curven um ein Beträchtliches zu vergrössern, und zwar durch Anbringen eines Reflectors an der Hinterwand des inneren Schornsteincylinders; allein dieses hätte gewisse Nachtheile zur Folge haben können, und deshalb wurde auch davon abgesehen.

§ 4. Untersuchung der Fehlerquellen.

Es ist zunächst nöthig, festzustellen, wie weit der Werth für das Verhältniss $x/(x+y)$ als genau angenommen werden kann.

Bei der ersten Methode zur Bestimmung dieses Verhältnisses beträgt die grösste Abweichung der einzelnen für die Dimensionen des Rohres A und der Ansätze D und D_1 er-

haltenen Werthe $\epsilon = 0,05$ mm, während die durch Wägung mit Quecksilber erhaltenen Zahlen sicher bis auf $\epsilon_1 = 0,05$ g genau sind, da die benutzte Wage für 0,02 g einen Ausschlag von einem Scalentheile gab. Addirt man nun überall zu den durch Messen erhaltenen Mittelwerthen für Länge und Durchmesser den Werth $+\epsilon$, zu dem Gewichte des Glasrohrs E mit Quecksilber den Werth $+\epsilon_1$ und zu dem Gewichte des leeren Glasrohrs den Werth $-\epsilon_1$, d. h. bringt man überall bei der Bestimmung von x und y die Fehler ϵ und ϵ_1 so in Rechnung, dass die dadurch erhaltenen Werthe x_1 und y_1 möglichst von x und y abweichen, so erhält man $x_1 = 51806,4$ cmm und $y_1 = 23548,4$ cmm. Weiter ist noch zu beachten, dass infolge der Befestigung der Steinsalzplatte sowie der Messingplatte vor den Enden der Röhre A zwischen dem Rohrende und den betreffenden Platten sich eine wenn auch sehr dünne Kittschicht befand, sodass also ein zu kleines Volumen x gemessen werden konnte; wir wollen deshalb in abgerundeten Zahlen setzen für die Abweichungen von x und y $\Delta = 300$ cmm und $\Delta' = 100$ cmm und bei der Bestimmung von $x/(x+y)$ diese Grössen Δ und Δ' so in Rechnung ziehen, dass auch hier die Abweichung ein Maximum wird. Zu diesem Zwecke berechnen wir also statt $x/(x+y)$ das Verhältniss $(x + \Delta)/(x + \Delta + y - \Delta')$ und erhalten den Werth 0,6888, der also um 0,0021 von dem früher gefundenen abweicht.

Bei der zweiten Methode zur Bestimmung des Verhältnisses $x/(x+y)$ ist die grösste Abweichung der einzelnen für δ erhaltenen Zahlen $\Delta_1 = 0,5$ mm, wogegen die für h gefundenen Grössen höchstens eine Differenz von $\Delta_1' = 0,3$ mm zeigen. Da nun beim Ablesen des Barometerstandes der Fehler höchstens $\Delta_1'' = 0,1$ mm betragen konnte, so hätten wir, um auch hier den Einfluss, welchen die Fehler Δ_1 , Δ_1' und Δ_1'' im ungünstigsten Falle auf das Verhältniss $x/(x+y)$ haben können, festzustellen, den Werth von $(b + \Delta_1'' - (h - \Delta_1') - (\delta - \Delta'))/(b + \Delta_1'')$ zu berechnen; für dieses Verhältniss ergibt sich die Zahl 0,6876, welche um 0,0011 von der früher gefundenen abweicht.

Aus diesen Betrachtungen sowie aus der nahen Ueberein-

stimmung der zwei nach ganz verschiedenen Methoden berechneten Werthe von $x/(x+y)$ folgt, dass bei dem Mittelwerthe $x/(x+y) = 0,6866$ die dritte Decimalstelle als genau angesehen werden kann. Eine Aenderung des Verhältnisses $x/(x+y)$ um fünf Einheiten in der vierten Decimale würde aber für die in Tabelle III gegebenen Procentgehalte der Mischungen an Kohlensäure zur Folge haben, dass beispielsweise der Werth 11) um 0,02, der Werth 15) um 0,004 sich änderte, während bei den Werthen 22) bis 25) eine solche Aenderung ohne Einfluss sein würde.

Weiter ist zu untersuchen, welchen Einfluss die Temperatur und der Druck des Gases auf die durch Absorption entstandene Drucksteigerung hat. Dass ein derartiger Einfluss sich erwarten lässt, geht aus folgender Betrachtung hervor: Ist b der Barometerstand und T die Temperatur des Gases vor Eintritt der Bestrahlung, wird ferner durch δ die Druckzunahme, durch τ die mittlere Temperaturzunahme des Gases infolge der Bestrahlung bezeichnet, und nimmt man endlich an, dass τ für verschiedene T und b denselben Werth habe, so ist nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz $(b + \delta)/b = (T + \tau)/T$ d. h. $\delta = \tau \cdot b/T$; die Drucksteigerung infolge der Wärmeabsorption des Gases ist demnach proportional dem Barometerstande und umgekehrt proportional der Temperatur des Gases vor der Bestrahlung. Ausserdem ist aber hier auch noch zu beachten, dass mit Erhöhung der Temperatur des Gases sich die Beweglichkeit desselben ebenfalls erhöht und umgekehrt; wird aber die Beweglichkeit eine grössere, so hat dieses zur Folge, dass die Wärme, welche das Gas absorbiert, schneller an die Wand des Rohres A abgegeben und so der Zustand, wo die vom Gase in der Zeiteinheit absorbierte Wärmemenge gleich ist derjenigen Menge von Wärme, welche das Gas in der Zeiteinheit an die Wand des Gefässes abgibt, früher erreicht wird, als wenn die Beweglichkeit nicht so gross wäre, woraus wiederum folgt, dass die durch Absorption entstandene Druckzunahme bei höherer Temperatur kleiner sein muss als bei niedriger.

Um nun diesen Einfluss zunächst für die Temperatur experimentell zu bestimmen, wurde, nachdem der Apparat

mit Kohlensäure oder irgend einer Mischung von Kohlensäure und Luft gefüllt war, nach einiger Zeit an einem Thermometer t_1 , welches mit seiner Kugel unmittelbar auf dem Rohre A stand und so die Temperatur des Gases in A angab, diese Temperatur abgelesen und gleich darauf eine Curve gemacht. Hierauf wurde das Zimmer möglichst schnell und stark geheizt, wobei sich auch das Gas im Apparat A erwärmte, und bei dieser höheren Temperatur desselben wurde ebenfalls eine Curve gemacht, nachdem man natürlich kurz vorher durch momentanes Oeffnen des Hahnes α_1 den Ueberdruck des im Apparate eingeschlossenen Gases, der durch die Erhöhung der Temperatur desselben entstanden war, entfernt hatte.

Aus der Höhendifferenz beider Curven und aus dem Unterschiede der zugehörigen Temperaturen konnte dann der Einfluss der letzteren bestimmt werden. Eine Reihe von Bestimmungen, bei welchen die Temperaturen zwischen 15 und 28° C. lagen, ergab als Mittelwerth einen Einfluss der Temperatur auf die Höhe der Curven von 1,0 Proc., d. h. die Curve, welche bei der höheren Temperatur beispielsweise 100 mm über der Nullcurve liegen würde, liegt bei der um einen Grad niedrigeren Temperatur 101 mm über derselben. Nun war noch nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz $\delta = \tau \cdot b/T$, während man für die Temperatur $T+1$ erhalten würde $\delta - x = \tau \cdot b/(T+1)$; aus diesen zwei Gleichungen ergibt sich $x = \delta/(T+1)$. Da aber nach den Tabellen I und II die Erhebungen der Curve über die Nullcurve und die Drucksteigerungen, welche diese Erhebungen verursachen, proportional sind, so ist auch $\Delta h = h/(T+1)$, wenn man mit Δh die Grösse bezeichnet, um welche die Curve niedriger liegt bei einer Anfangstemperatur $T+1$ des Gases statt T . Für $h = 100$ und $t = 22^\circ \text{C.}$ ergibt sich $\Delta h = 100/296,6 = 0,34$, d. h. nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz würde der Einfluss der Temperatur nur 0,34 Proc. betragen. Der grössere Werth, welcher experimentell gefunden wurde, hat wohl darin seinen Grund, dass die Annahme, τ sei unabhängig von T und b , nur annähernd richtig ist, und dass mit der Aenderung der Temperatur T des Gases auch dessen Beweglichkeit und in-

folge davon die Höhe der Absorptionscurve eine andere werden muss.

Der Einfluss des Barometerstandes würde sich ganz ähnlich wie der Einfluss der Temperatur nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz aus den zwei Gleichungen $\delta = \tau b/T$ und $\delta + x_1 = \tau b + 1/T$ ergeben; hiernach ist nämlich $x_1 = \delta/b$, und da Höhe und Drucksteigerung proportional sind, so ist auch $\Delta_1 h = h/b$. Für $h = 100$ und $b = 760$ erhält man $\Delta_1 h = 100/760 = 0,13$, d. h. nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz würde der Einfluss des Barometerstandes auf die Höhen der Curven 0,13 Proc. betragen. Nun zeigt aber die weiter unten in Tabelle IV mitgetheilte Beobachtungsreihe kaum einen Einfluss des Barometerstandes, obgleich derselbe sich von Versuch zu Versuch verhältnissmässig stark änderte. Dasselbe Resultat ergaben andere besonders zu diesem Zweck angestellte Versuche. Infolge hiervon und mit Rücksicht darauf, dass während jeder einzelnen Reihe von Beobachtungen über die Absorption der Barometerstand sich nur äussert wenig änderte, wurde von der Berücksichtigung des Barometerstandes bei den gemessenen Höhen der Curven abgesehen. Ich unterlasse es, eine Erklärung für dieses Verhalten der Gase zu geben, und bemerke nur noch, dass starke Schwankungen des Barometerstandes, wie solche z. B. bei starkem Sturm vorkommen, ein Arbeiten mit dem Apparate unmöglich machen, weil die Hebelspitze des Tambours in Folge der beständigen Aenderung des Luftdruckes auf die Membran nicht zur vollständigen Ruhe gelangen kann.

Eine andere Untersuchung betraf den Einfluss des Leuchtgasdruckes auf die Höhe der Curve, obgleich dieses weniger in Betracht kam, da man zu allen Absorptionsversuchen, wie schon früher bemerkt wurde, immer einen Gasdruck von 42 mm Wasser anwandte. Es ergab sich bei dieser Untersuchung, dass für kleine Aenderungen in der Höhe des Druckes von 42 mm eine merkliche Höhendifferenz der Curven nicht auftrat, und eben deshalb wurde für alle Versuche dieser Druck von 42 mm benutzt. Erst wenn die Differenzen des Gasdruckes ziemlich bedeutend waren, traten auch Aenderungen in der Höhe der Curven ein; so fiel z. B. die Curve

von 26 mm auf 25,2 mm, wenn der Gasdruck von 52 mm auf 32 mm Wasser erniedrigt wurde. — Wenn auf den ersten Blick die Anwendung eines Bunsen'schen Brenners als Strahlenquelle vielleicht unzweckmässig erscheinen und die Constanz der Flamme desselben angezweifelt werden könnte, so sei dagegen bemerkt, dass verschiedene in dieser Richtung angestellte Versuche, wie z. B. die in der zunächst folgenden Tabelle IV zusammengestellten, als Resultat ergaben, dass niemals eine merkliche Verschiedenheit des Strahlungsvermögens der Flamme beobachtet werden konnte.

Um festzustellen, in wie weit die Eigenschaften der Steinsalzplatte und das Strahlungsvermögen der Flamme des Bunsen'schen Brenners mit der Zeit unverändert blieben, um sich ferner zu vergewissern, dass die Functionsfähigkeit der Apparate überhaupt auf die Dauer sich constant erhielt, und insbesondere um sich eine Vorstellung und ein Maass für den Grad der Genauigkeit der durch das beschriebene Verfahren erhaltenen Resultate zu verschaffen: wurden mehrere Absorptionsversuche gemacht, bei denen der Apparat immer dieselbe Füllung hatte, bestehend aus ungetrockneter und von Kohlensäure nicht befreiter Zimmerluft. Alles Fett war vermieden und als Hahnschmiere nur eine Spur Glycerin angewandt, da die Fettdämpfe, wie wir später sehen werden, bei längerem Stehen des Apparates mit seiner Füllung von störendem Einfluss waren. In der folgenden Tabelle ist eine hierher gehörige Versuchsreihe so zusammengestellt, dass die erste Columne die Zeit angibt, zu welcher der betreffende Versuch gemacht wurde; die zweite Columne enthält die Höhe der Curve über der Nullcurve; in der dritten Columne sind die an dem Thermometer t_1 abgelesenen Temperaturen zusammengestellt, mit Hülfe deren nach den vorhin beschriebenen Versuchen über den Einfluss der Temperatur auf die Höhen der Curven die in der zweiten Columne enthaltenen Grössen auf ein und dieselbe mittlere Temperatur von 21°C . reducirt wurden, sodass man die in der vierten Columne gegebenen Zahlen bekam; die letzte Columne endlich gibt die zugehörigen Barometerstände auf 0° reducirt.

Tabelle IV.

Zeit				Höhen	Temperatur	Höhe reduc. auf 21°	Barometerstand bei 0°
1.	27/7. 81.	2h 30'	Nachm.	11,8 mm	24° C.	12,1 mm	729,7 mm
2.	"	3h 30'	"	11,9 "	24° "	12,2 "	729,3 "
3.	"	4h 30'	"	11,8 "	25° "	12,2 "	731,7 "
4.	"	5h 30'	"	12,3 "	23° "	12,5 "	(?) 732,5 "
5.	"	6h 30'	"	12,0 "	22,5° "	12,2 "	735,1 "
6.	28/7. 81.	9h —	Morg.	11,9 "	21,5° "	12,0 "	743,1 "
7.	"	10h —	"	12,1 "	21,5° "	12,2 "	743,5 "
8.	"	11h —	"	12,0 "	21,5° "	12,1 "	744,0 "
9.	"	12h —	"	12,1 "	21,6° "	12,2 "	744,1 "
10.	"	3h —	Nachm.	11,9 "	23,5° "	12,2 "	744,6 "
11.	"	4h —	"	12,0 "	23,5° "	12,3 "	744,8 "
12.	"	5h —	"	12,0 "	23° "	12,2 "	746,7 "
13.	"	6h —	"	11,8 "	22,8° "	12,0 "	746,7 "
14.	29/7. 81.	8h —	Morg.	12,0 "	21° "	12,0 "	751,9 "
15.	"	9h —	"	11,5 "	21,6° "	12,6 "	(?) 752,0 "
16.	"	11h —	"	11,9 "	21,5° "	12,0 "	754,3 "
17.	"	11h 45'	"	11,9 "	21,6° "	12,0 "	754,4 "
18.	"	12h 30'	Nachm.	12,0 "	21,8° "	12,1 "	754,6 "
19.	"	1h 45'	"	11,4 "	26,5° "	12,0 "	754,6 "
20.	"	2h 30'	"	11,8 "	24° "	12,1 "	754,5 "
21.	"	3h 15'	"	11,7 "	24° "	12,0 "	754,6 "
22.	"	3h 45'	"	11,8 "	24,3° "	12,1 "	754,0 "
23.	"	4h 15'	"	11,8 "	24,4° "	12,1 "	753,8 "

Diese Tabelle IV zeigt nun, wenn man die zwei mit einem Fragezeichen versehenen Werthe ausnimmt, als Maximaldifferenz 0,3 mm bei einer Curvenhöhe von 12 mm, woraus zu entnehmen ist, dass die Methode als eine zuverlässige und gut brauchbare zu bezeichnen und die Messung der Curvenhöhe bis auf 0,1 mm einerseits berechtigt, andererseits aber auch genügend genau ist. Weiter geht aus der Tabelle IV hervor, dass der Apparat mit genügender Sicherheit und Constanz functionirt, indem die erhaltenen Resultate bis auf einige Zehntelmillimeter mit einander übereinstimmen, obwohl der erste und letzte Versuch der Zeit nach ziemlich weit auseinander liegen. Endlich ergibt sich auch noch für die Steinsalzplatte und das Strahlungsvermögen der Flamme aus den mitgetheilten Versuchen eine Constanz und Unveränderlichkeit, wie man besonders bei der Steinsalzplatte eine solche von vornherein nicht erwartet hatte. Gleich nachdem die Steinsalzplatte frisch polirt vor das Rohr A gesetzt war, bildete sich allerdings ein zarter matt aussehender Ueberzug auf ihr, dann aber blieb sie lange Zeit, oft

wochenlang unverändert. Alle diese aus der Tabelle IV gezogenen Folgerungen ergeben sich auch aus den weiter unten in Tabelle VIII mitgetheilten und zu einem anderen Zweck angestellten Versuchen, deren Resultate recht gut mit einander stimmen, obgleich der erste und letzte Versuch acht Tage auseinander lagen. Ausserdem wurden auch zu demselben Zweck, zu welchem die in Tabelle IV enthaltenen Versuche gemacht waren, noch einige andere Versuchsreihen angestellt, welche alle dasselbe Resultat ergeben. Von allen diesen Reihen wurde die obige deshalb als Beispiel hier mitgetheilt, weil eben bei ihr bedeutende Aenderungen des Barometerstandes von Versuch zu Versuch auftraten; obwohl dieselben hier verhältnissmässig gross sind, so ist doch ein Einfluss derselben auf die Curvenhöhe nicht zu erkennen.

Um weitere Fehlerquellen so viel wie irgend möglich auszuschliessen, wurden im Laufe der Untersuchung mancherlei Veränderungen an den Apparaten vorgenommen, sodass die bisher beschriebenen Einrichtungen derselben keineswegs die ursprünglichen waren, sondern sich zum grossen Theil erst während der Untersuchung als nothwendig oder doch wenigstens als sehr zweckentsprechend herausstellten. So war ursprünglich der Glashahn α_3 einfach durch einen Kautschukschlauch mit dem Tambour K verbunden. Nun zeigte sich aber bald, dass Kohlensäure so stark durch die Membran des Tambours und den Schlauch diffundirte, dass die Curve beim Unterbrechen der Bestrahlung sogar unter die Nullcurve herabsank; infolge dessen wurde der Schlauch durch das oben beschriebene T -Stück aus Glas mit dem Dreiweghahn α_4 ersetzt, und gleichzeitig wurden die Verbindungsschläuche, welche sowohl die Trockenröhren untereinander als auch mit dem Apparate A und den Gasreservoirs verbanden, ziemlich dickwandig und so kurz als möglich genommen. Mit Hülfe des T -Stückes aus Glas war es möglich, die Kohlensäure aus dem Tambour fern zu halten, indem dieselbe durch den Schenkel G_2 ein-, resp. ausgelassen wurde, sodass also der Tambour K immer nur mit Luft gefüllt war, welche dieselben Bestandtheile hatte, wie die äussere Atmosphäre, wodurch eine Diffusion

durch die Membran wegfiel; dann war auch nicht zu befürchten, dass während eines Versuches, besonders während der Herstellung der Mischungen von Kohlensäure und Luft, dadurch, dass die Kohlensäure durch den Kautschukschlauch diffundirte, der Procentgehalt der Mischung an Kohlensäure geändert wurde. Befand sich nämlich in dem Apparate *A* irgend eine Mischung von Luft und Kohlensäure, und wurde dieselbe der Bestrahlung ausgesetzt, so trat doch jedesmal ein Theil dieser Mischung infolge der Ausdehnung des Gases aus dem Apparate *A* in das Verbindungsstück von α_3 mit dem Tambour *K*; war nun dieses Verbindungsstück ein Kautschukschlauch, so diffundirte Kohlensäure hindurch während der Bestrahlung, und wenn die Bestrahlung unterbrochen wurde, und das Gas sich auf die Anfangstemperatur abkühlte, trat eine an Kohlensäure ärmere Mischung in den Apparat *A* zurück, sodass, wenn man aus der Füllung eine neue Mischung herstellte, der Procentgehalt derselben an Kohlensäure nothwendig geringer sein musste, als wie ihn die Tabelle III angibt. Dasselbe was hier von Kohlensäure und von Mischungen aus Kohlensäure und Luft gesagt ist, gilt auch in höherem Maasse für Wasserstoff und Mischungen aus Wasserstoff und Kohlensäure, da auch Wasserstoff sehr stark durch Kautschuk diffundirt.

Weiter ist hier zu erwähnen, dass der Bunsen'sche Brenner *L* ursprünglich keinen Schornstein besass; da aber infolge des beständigen Flackerns der Flamme, welches noch erhöht wurde durch die kleinsten Luftbewegungen im Zimmer, die Curven allerlei Unregelmässigkeiten zeigten, so wurde zunächst ein einfacher Schornstein aus schwarzem Eisenblech angewandt. — Zur Benutzung des oben beschriebenen Schornsteins mit Kühlvorrichtung und zum Theil auch zur Anwendung des *T*-Stückes aus Glas sowie zu mancherlei anderen Einrichtungen und Vorkehrungen war dann Hauptveranlassung eine Erscheinung, welche zunächst bei reiner getrockneter Kohlensäure, nachher auch bei anderen Gasen beobachtet wurde, und welche darin bestand, dass die Curve am Morgen, wenn der Apparat über Nacht etwa 12 Stunden mit seiner Füllung gestanden hatte, regelmässig einige

Millimeter höher lag als am vorhergehenden Abend, und zwar sowohl in dem Theile, der während der Bestrahlung, als auch in dem, der nach Unterbrechung der Bestrahlung von der Spitze e des Hebels beschrieben wurde. Nachdem dann ungefähr sechsmal das Gas der Bestrahlung ausgesetzt worden war, wobei nach jeder Bestrahlung die Curve etwas tiefer lag, war die ursprüngliche Curvenhöhe vom Abend vorher wieder erreicht. Anfangs wurde vermuthet, diese Erscheinung habe ihren Grund in der Diffusion von Kohlensäure durch Kautschuk, wodurch etwas Luft in den Apparat gelangen konnte, und so an Stelle reiner Kohlensäure eine Mischung von Kohlensäure und wenig Luft der Bestrahlung ausgesetzt wurde. Hatte man nämlich den Apparat mit reiner Kohlensäure gefüllt, und man machte eine Curve, so trat, wie schon vorhin bemerkt, ein Theil der Kohlensäure in das Verbindungsstück von α_3 mit dem Tambour K ; dadurch, dass dann durch den Kautschuk Kohlensäure diffundirte, musste das Gas in A , sobald es sich nach der Bestrahlung auf die ursprüngliche Temperatur abgekühlt hatte, einen niedrigeren Druck besitzen, als wie der äussere Barometerstand betrug, wie auch jedesmal beobachtet wurde. Wollte man also am anderen Morgen mit derselben Füllung wieder eine Curve herstellen, so musste man zunächst durch Oeffnen des Hahnes α_5 am Tambour den Druck des Gases in A gleich machen dem äusseren Luftdruck, und so kam also statt Kohlensäure ein kleiner Theil Luft, resp. ein kleiner Theil Kohlensäure gemischt mit Luft in das Rohr A . Von vornherein war es nicht unmöglich, dass bei der Füllung des Apparates mit reiner Kohlensäure die Druckzunahme infolge der Wärmeabsorption geringer ausfiel, als wenn die Kohlensäure mit ganz wenig atmosphärischer Luft gemischt war. Allein diese Erscheinung des Höherliegens der Curve zeigte sich auch, als man das beschriebene T -Stück aus Glas anwandte und so die Diffusion vermieden wurde; weiter konnte durch Beimischen von Luft in ganz kleinen Mengen eine Erhöhung der Curve nicht erreicht werden, und endlich wurde die Erscheinung auch bei gewöhnlicher gut

getrockneter atmosphärischer Luft, welche von Kohlensäure nicht befreit war, beobachtet.

Es wurde deshalb weiter geprüft, ob nicht etwa der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre der Grund der erwähnten Eigenthümlichkeit sei. War nämlich der Kohlensäuregehalt der Zimmerluft zu verschiedenen Zeiten verschieden, so musste auch die zwischen Wärmequelle und Steinsalzplatte sich befindende Luftschicht zu verschiedenen Zeiten verschiedene Mengen derjenigen Strahlen absorbiren, welche von dem Gase im Apparat ebenfalls absorbirt wurden. Allein es trat kein bemerkbarer Unterschied in der Höhe der Curve hervor, sei es, dass man vorher aus dem Kohlensäuregefäss ziemlich viel Kohlensäure in das Zimmer hatte strömen lassen, oder sei es, dass man vorher das Zimmer durch Oeffnen der Thüren und Fenster mit kohlensäureärmerer Luft gefüllt hatte. Wahrscheinlich sind die hier in Betracht kommenden Differenzen des Kohlensäuregehalts der Zimmerluft zu gering, um bei einer so dünnen Schicht von Luft, wie die zwischen Steinsalzplatte und Wärmequelle war, einen merklichen Einfluss hervorzurufen.

Ferner konnte die Erhöhung der Curve ihren Grund haben in einer Aenderung der Elasticität der Kautschukmembran des Tambours; es war nämlich nicht unmöglich, dass die Membran durch dieselbe Drucksteigerung nach längerer Ruhe derselben stärker ausgedehnt wurde, als wenn dieselbe erst kurz vorher einige mal in grössere Spannung versetzt worden war. Allein es wurde beobachtet, dass wenn man durch Einpressen von Luft den Druck im Tambour *K* abwechselnd vermehrte oder verminderte und dadurch die Membran in stärkere und schwächere Spannung versetzte, sowohl vor als nach einer solchen Operation die Curve auf derselben Höhe lag.

Da weiter die Aenderungen des Abstandes der Flamme von der Steinsalzplatte infolge von Temperaturdifferenzen der Zimmerluft von Einfluss sein konnten und als Grund der erwähnten Erscheinung vermuthet wurden, so wurden auch in Bezug hierauf Untersuchungen angestellt. Jedoch durch das stärkste und das gewaltsamste Biegen des Statives

S wurden kaum halb so grosse Aenderungen in der Höhe der Curven erreicht, als wie solche durch längeres Stehen des Gases im Apparat hervorgerufen wurden.

Dass das Gas nicht etwa nach längerem Verweilen in Ruhe eine andere Wärmeabsorptionsfähigkeit besass, als wenn es unmittelbar vorher in Bewegung sich befunden hatte, wurde dadurch geprüft und festgestellt, dass nach etwa zwölfstündigem Stehen des Apparates mit seiner Füllung die Curve regelmässig höher lag, mochte man kurz vorher das Gas durch Heben und Senken des Gefässes *F* und durch kurzes Bestrahlen desselben mittelst der Flamme stark in Bewegung gesetzt haben oder nicht.

Das Höherliegen der Curve nach längerem Stehen des Gases im Apparate wurde auch dann noch beobachtet, wenn die Steinsalzplatte ersetzt wurde durch eine ganz dünne Glasplatte; hieraus kann man schliessen, dass die Höhendifferenz der Curven nicht etwa ihren Grund hatte in besonderen Eigenschaftsänderungen der Steinsalzplatte.

Nachdem so verschiedene Vermuthungen als Grund für das Höherliegen der Curven aufgestellt, untersucht und als falsch erkannt waren, ergab sich endlich, dass der Hauptgrund erstens in der Erwärmung und zweitens in einer damit in Verbindung stehenden, etwa durch Oxydation erzeugten Aenderung des Reflexionsvermögens des Schornsteins lag. Die Erwärmung des Gases im Rohre *A* rührte nämlich zum grössten Theil her von denjenigen Strahlen der Flamme, welche direct in den Apparat fielen; dazu kamen zweitens die von der Wand des Schornsteins reflectirten und so ebenfalls in die Röhre *A* tretenden Strahlen, und endlich sandte der durch die Flamme erwärmte Schornstein selbst Strahlen in den Apparat. Sollte nun die Curve ihre Höhe nicht ändern, so war es nöthig, dass alle drei Wärmequellen bei den einzelnen Versuchen mit derselben Intensität wirkten. Die Flamme des Bunsen'schen Brenners wurde, wie erwähnt, dadurch constant erhalten, dass man bei jedem Versuche durch Stellen des Gashahnes den Leuchtgasdruck von 42 mm Wasser herstellte, und die Reflexion der Schornsteinwand blieb ungeändert infolge des oben erwähnten schwarzen

Anstrichs desselben. So kam es nur noch darauf an, die dritte Quelle, nämlich die erwähnte Schornsteinwand selbst, auf derselben Temperatur zu erhalten, und dieses geschah durch Anwendung des oben beschriebenen doppelten, mit Wasser gefüllten Schornsteins aus verzinnem Eisenblech. Sobald dieser Schornstein mit seiner Kühlvorrichtung benutzt wurde, fiel die früher beobachtete Höhendifferenz der Curven weg. Einen weiteren Beweis dafür, dass das Höherliegen der Curven nach längerem Stehen des Apparates mit seiner Füllung ihren Grund in der Erwärmung und Aenderung des Reflexionsvermögens des Schornsteins hatte, gab folgender Versuch: Wurde die Bestrahlung nicht dadurch unterbrochen, dass man den Hahn des Bunsen'schen Brenners *L* einfach schloss, sondern dadurch, dass man zugleich noch einen polirten Messingschirm zwischen Flamme und Steinsalzplatte schob, so zeigte auch bei Anwendung des ersten einfachen Schornsteins der Theil der Curve, welchen die Hebelspitze *e* nach Unterbrechung der Bestrahlung beschrieb, niemals eine Abweichung, speciell kein Höherliegen der Curven; entfernte man aber den Messingschirm, so stieg die Curve augenblicklich wieder um eine Kleinigkeit, sodass sie dann mit der Curve vom Abend vorher die alte Differenz bildete. Es geht daraus hervor, dass wirklich der erwärmte Schornstein das Höherliegen der Curven hervorrief. Diese Einrichtung, die Bestrahlung durch Entfernen und Einbringen eines Schirmes zwischen Flamme und Apparat zu unterbrechen, resp. herzustellen, wurde aber einmal deshalb nicht benutzt, weil dadurch nur theilweise der Uebelstand beseitigt worden wäre, indem eben der während Bestrahlung von *e* beschriebene Haupttheil der Curve seine Unregelmässigkeit des Höherliegens für den Fall des längeren Stehens des Apparates behalten hätte; dann wäre diese Einrichtung aber auch deshalb unzweckmässig gewesen, weil es sehr leicht möglich war, dass durch die Bewegung des Schirmes der ganze Apparat erschüttert wurde, wodurch dann neue Unregelmässigkeiten entstanden wären.

Als letzte Fehlerquelle ist noch die folgende anzugeben: Bei längerem Stehen des Apparates verbreiteten sich Fett-

dämpfe in demselben, welche von der Hahnschmiere und von dem Fett, mit welchem ursprünglich die Messingplatte *B* aufgesetzt war, herrührten; der Versuch zeigte, dass dadurch die Absorption vergrößert wurde, insbesondere dann, wenn kein stark absorbirendes Gas, wie z. B. gewöhnliche trockene atmosphärische Luft, sich im Apparat befand. Dieser Einfluss der Fettdämpfe, welcher allerdings nur dann in Betracht kam, wenn das zu untersuchende Gas längere Zeit in dem Apparate gestanden hatte, zeigte sich darin, dass der Theil der Absorptionscurve, welcher während der Bestrahlung von der Hebelspitze *e* aufgezeichnet wurde, nicht aber der zweite nach Unterbrechung der Bestrahlung beschriebene Theil der Curve, jedesmal höher lag; diese Erhöhung betrug beispielsweise für nicht getrocknete und von Kohlensäure nicht befreite Luft:

nach 13stündigem Stehen des Gases im Apparate 23 Proc.

"	6	"	"	"	"	"	6	"
"	5	"	"	"	"	"	5	"
"	3 $\frac{1}{2}$	"	"	"	"	"	4	"

Dass diese Höhendifferenzen wirklich von den Fettdämpfen herrührten, konnte man schon daraus schliessen, dass, wie obige Zahlen zeigen, die Höhe der Curve mit der Zeit zunahm; es wurde dieses aber auch direct dadurch nachgewiesen, dass sowohl dann, wenn alles Fett und jede Schmiere vermieden und die Schlüsse der einzelnen Theile und Höhen des Apparates nur durch Druck, resp. durch den oben erwähnten Kitt ermöglicht wurden, als auch dann, wenn statt Fett eine Spur Glycerin angewandt ward, die Curve ihre Höhe nicht änderte, mochte die Füllung längere oder kürzere Zeit oder gar nicht im Apparate gestanden haben; ein Beispiel hierfür gibt die weiter oben mitgetheilte Tabelle IV. Bei den eigentlichen Versuchen über die Wärmeabsorption der Gase konnte man das Fett nicht gänzlich entbehren, da bei dem nothwendigen öfteren Verstellen der Hähne weder ohne alle Schmiere noch mit Hülfe von Glycerin ein vollständiges Schliessen der Hähne möglich war; ausserdem enthielt auch Glycerin stets mehr oder weniger Wasser, sodass es also beim Schmieren der Hähne mit Glycerin unmöglich gewesen

wäre, vollständig trockene Gase im Apparate zu untersuchen; nachdem aber die Platte *B* nicht mehr mit Fett, sondern mit dem erwähnten Kitt aufgesetzt wurde, war die so lästige Bildung von Fettdämpfen zum grossen Theil vermieden, und es ist wohl zu bemerken, dass der Einfluss der Fettdämpfe bei den eigentlichen Versuchen über Wärmeabsorption nicht in Betracht kommt, da ein längeres Stehen des Apparates mit seiner Füllung niemals nöthig war. Das zuerst gebrauchte Fett bestand aus Wachs und Klauenöl; das später angewandte war reines Schweineschmalz und wurde dem ersteren vorgezogen seiner geringeren Dampfbildung wegen.

§ 5. Resultate.

I. Absorption durch künstlich hergestellte Gas-mischungen. In der jetzt folgenden Tabelle V werden die Resultate einer Beobachtungsreihe von 16 Versuchen über die Absorption in verschiedenen Mischungen aus Luft und Kohlensäure, die unmittelbar hinter einander gemacht wurden, zusammengestellt; Fig. 7 gibt die mit dem Pantographen erhaltenen 16 Curven in verkleinertem Maassstabe wieder. In der ersten Columnne stehen die Procentgehalte an Kohlensäure; die zweite Columnne gibt die Temperatur des Gases, wie sie am Thermometer t_1 abgelesen wurde; in der dritten Columnne sind die Höhen der Curven in Millimetern angegeben; die vierte Columnne enthält diese Höhen auf eine mittlere Temperatur von 22° C. reducirt; in der fünften Columnne stehen die durch Absorption verursachten Ueberdrucke in Millimetern Wasser, und die letzte Columnne enthält die zugehörigen, auf 0° reducirten Barometerstände.

Tabelle V.

CO ₂ - Gehalt	Temper- atur	Höhe d. Curve	Höhe reduc. auf 22° C.	Ueberdruck in mm Wasser	Barometer- stand bei 0°
1. 100 Proc.	$22,6^{\circ}$ C.	33,7 mm	33,9 mm	49,5 mm	755,0 mm
2. 68,670 „	$22,8^{\circ}$ „	30,9 „	31,1 „	45,4 „	755,1 „
3. 47,142 „	$22,8^{\circ}$ „	29,0 „	29,2 „	42,6 „	755,1 „
4. 32,368 „	$23,0^{\circ}$ „	27,6 „	27,9 „	40,7 „	755,1 „
5. 22,223 „	$23,0^{\circ}$ „	26,2 „	26,5 „	38,7 „	755,1 „
6. 10,477 „	$23,1^{\circ}$ „	24,4 „	24,7 „	36,1 „	755,2 „
7. 4,939 „	$23,1^{\circ}$ „	23,0 „	23,3 „	34,0 „	755,2 „
8. 2,328 „	$23,2^{\circ}$ „	20,9 „	21,2 „	31,0 „	755,2 „
9. 1,098 „	$23,4^{\circ}$ „	17,8 „	18,0 „	26,3 „	755,3 „

CO ₂ - Gehalt	Tempe- ratur	Höhe d. Curve	Höhe reduc. auf 22° C.	Ueberdruck in mm Wasser	Barometer- stand bei 0°
10. 0,517 Proc.	23,4° C.	14,2 mm	14,4 mm	21,0 mm	755,3 mm
11. 0,244 „	23,5° „	10,3 „	10,5 „	15,3 „	755,3 „
12. 0,115 „	23,5° „	7,3 „	7,4 „	10,8 „	755,4 „
13. 0,054 „	23,6° „	4,8 „	4,9 „	7,2 „	755,4 „
14. 0,026 „	23,7° „	3,0 „	3,1 „	4,5 „	755,4 „
15. 0,012 „	23,8° „	1,7 „	1,7 „	2,5 „	755,4 „
16. 0,000 „	23,8° „	0,0 „	0,0 „	0,0 „	755,4 „

Diese Versuche mit Kohlensäure und Luft ergeben also als Resultat, dass die durch Absorption der Wärmestrahlen entstandene Druckerhöhung, wie zu erwarten war, mit abnehmendem Kohlensäuregehalt der Mischung ebenfalls abnimmt; aber es sind beide Abnahmen durchaus nicht proportional. Fig. 6 gibt in Nr. 1 eine graphische Darstellung der in Tabelle V, Columnne 1 und 4 enthaltenen Resultate; als Abscissen sind die Procentgehalte, als Ordinaten die Höhen der Curven aufgetragen. Die auf diese Weise erhaltene Curve zeigt, wie bei gleichmässiger Abnahme des Kohlensäuregehaltes der Mischung die Druckerhöhung anfangs bis etwa zu 5 Procent nur wenig, zuletzt aber sehr rasch abnimmt, bis sie bei kohlenstofffreier getrockneter atmosphärischer Luft Null wird. Eine einfache Beziehung zwischen Druckerhöhung und Procentgehalt an Kohlensäure lässt sich aus der Zeichnung nicht erkennen, was auch von vornherein zu erwarten war, da die Druckerhöhung nicht nur von der Absorptionsfähigkeit, sondern auch von der Leichtigkeit, mit welcher das betreffende Gas Wärme an die Umgebung abgibt, sowie von der specifischen Wärme desselben abhängt. Die Thatsache, dass die Aenderung der Druckerhöhung mit abnehmendem Kohlensäuregehalt besonders stark ist für Gehalte zwischen 0 Procent und etwa 5 Procent ist von besonderer Wichtigkeit mit Rücksicht auf die im letzten Abschnitt dieser Abhandlung mitgetheilte Untersuchung.

Wie die vorhergehende Tabelle erkennen lässt, wurde nicht mit jeder Mischung, die wie früher beschrieben hergestellt worden war, eine Curve gemacht, weil dieses einmal unnöthige Zeit gekostet haben würde, und weil dann auch die Curven auf der Trommel *T* zu nahe aneinander gerückt

wären, was die Uebersicht und das Messen erschwert haben würde. Aus den in obiger Weise angestellten Versuchen ist das Verhalten von Mischungen aus Kohlensäure und Luft in Anbetracht ihrer Wärmeabsorption genügend ersichtlich.

Aehnliche Beobachtungsreihen wie die in Tabelle V mitgetheilte wurden noch ziemlich viele gemacht; alle zeigten dieselben charakteristischen Eigenschaften, und kleinere Differenzen haben ihren Grund darin, dass die Apparate nicht selten auseinander genommen werden mussten, sei es, um die Steinsalzplatte und das Innere der Röhre *A* frisch zu poliren, oder sei es, um irgend eine nothwendige Aenderung in der Anordnung der Theile vorzunehmen.

Auf ganz dieselbe Weise wie Kohlensäure und Luft wurden ferner Kohlensäure und Wasserstoff mit einander gemischt und die erhaltenen Mischungen in Bezug auf ihre Wärmeabsorption untersucht, nur mit der einen Abweichung, dass hier nicht allein die Mischungen, welche man erhielt, indem zuerst der Apparat mit Kohlensäure gefüllt und dann nach und nach Wasserstoff zugesetzt wurde, bereitet und zur Herstellung von Curven benutzt wurden, sondern umgekehrt auch die, welche man bekam, wenn der Apparat erst mit Wasserstoff gefüllt und dann Kohlensäure nach und nach zugelassen wurde. Das Wasserstoffgas wurde aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure bereitet, mittelst Silberlösung gereinigt und durch Chlorcalcium und Phosphorsäure getrocknet; ganz reiner und gut getrockneter Wasserstoff zeigte gerade wie reine Luft keinerlei Absorption der Wärme. Die folgenden Tabellen geben die Resultate zweier Versuchsreihen; die Bedeutung der einzelnen Columnen ist dieselbe wie in der Tabelle V.

Tabelle VI.

CO ₂ - Gehalt	Tempe- ratur	Höhe d. Curve	Höhe reduc. auf 22° C.	Druck in mm Wasser	Barometer- stand bei 0
1. 100 Proc.	24,7° C.	33,4 mm	34,3 mm	50,1 mm	756,6 mm
2. 68,660 „	24,7° „	16,7 „	17,2 „	25,1 „	756,5 „
3. 47,142 „	24,8° „	11,7 „	12,0 „	17,5 „	756,5 „
4. 32,368 „	24,8° „	8,9 „	9,1 „	13,3 „	756,5 „
5. 22,223 „	24,8° „	7,1 „	7,3 „	10,7 „	756,4 „
6. 15,259 „	25,0° „	6,1 „	6,3 „	9,2 „	756,4 „

CO ₂ - Gehalt	Tempe- ratur	Höhe d. Curve	Höhe reduc. auf 22° C.	Druck in mm Wasser	Barometer- stand bei 0°
7. 10,477 Proc.	25,0° C.	5,4 mm	5,6 mm	8,2 mm	756,3 mm
8. 4,939 "	25,0° "	4,8 "	4,9 "	7,2 "	756,3 "
9. 2,328 "	25,1° "	4,1 "	4,2 "	6,1 "	756,3 "
10. 0,517 "	25,2° "	2,7 "	2,8 "	4,1 "	756,2 "
11. 0,000 "	25,2° "	0,0 "	0,0 "	0,0 "	756,2 "

Tabelle VII.

CO ₂ - Gehalt	Tempe- ratur	Höhe d. Curve	Höhe reduc. auf 22° C.	Druck in mm Wasser	Barometer- stand bei 0°
1. 0,000 Proc.	24,0° C.	0,0 mm	0,0 mm	0,0 mm	756,8 mm
2. 31,340 "	24,2° "	8,7 "	8,9 "	13,0 "	756,8 "
3. 52,858 "	24,2° "	12,6 "	12,9 "	18,8 "	756,8 "
4. 67,632 "	24,4° "	16,4 "	16,8 "	24,5 "	756,8 "
5. 77,777 "	24,4° "	19,7 "	20,2 "	29,5 "	756,8 "
6. 84,741 "	24,5° "	22,8 "	23,3 "	34,0 "	756,7 "
7. 89,523 "	24,5° "	25,1 "	25,7 "	37,5 "	756,7 "
8. 92,806 "	24,6° "	27,2 "	27,9 "	40,7 "	756,7 "
9. 95,061 "	24,6° "	29,1 "	29,9 "	43,7 "	756,7 "
10. 96,609 "	24,7° "	30,0 "	30,8 "	45,0 "	756,6 "
11. 100,000 "	24,7° "	33,3 "	34,2 "	49,9 "	756,6 "

Wie ersichtlich, wurde die Reihe in Tabelle VI erhalten, indem man nach der Füllung des Apparates mit Kohlensäure Wasserstoff zusetzte; die Reihe in Tabelle VII enthält die durch die umgekehrte Operation hergestellten Mischungen und deren Verhalten in Bezug auf die Absorption der Wärme. In Fig. 8 und 9 sind die für die Mischungen der Tab. VI und VII erhaltenen Absorptionscurven in verkleinertem Maassstabe wiedergegeben. In Nr. II gibt Fig. 6 ebenfalls eine graphische Darstellung der in Tabelle VI und VII enthaltenen Resultate; es sind wieder die Procente an Kohlensäure als Abscissen und die Höhen als Ordinaten aufgetragen. Wie man sieht, stimmen die Versuche von Tab. VI sehr gut mit denen von Tab. VII überein. Auch hier nimmt mit dem Kohlensäuregehalt zugleich die Druckerhöhung ab; allein hier ist die Abnahme der durch Absorption hervorgerufenen Druck-, resp. Temperatursteigerung mit abnehmendem Kohlensäuregehalt anfangs viel grösser als bei Kohlensäure und Luft, und die Curve Nr. II liegt auf ihrer ganzen Länge tiefer als die Curve Nr. I. Dieses hat offenbar seinen Grund in der bekannten grossen Leitungsfähigkeit für Wärme verbunden mit der

grossen Beweglichkeit des Wasserstoffs, wodurch eine raschere Abgabe von Wärme an die Umgebung stattfindet.

II. Absorption durch Kohlensäure in der Atmosphäre und Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre. Die bei den vorigen Untersuchungen benutzte Methode gibt ein einfaches und sicheres Mittel, auf physikalischem Wege den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen. Bei den vorigen Versuchen wurde die Druckerhöhung gemessen, welche in einer Mischung aus Kohlensäure und Luft von bekannter Zusammensetzung dadurch eintritt, dass dieselbe einer bei allen Versuchen constant bleibenden Strahlung ausgesetzt wird; wenn man nun irgend eine andere Mischung von Kohlensäure und Luft, deren Zusammensetzung nicht bekannt ist, derselben Strahlung aussetzt, so kann man offenbar auch umgekehrt aus der eintretenden Druckerhöhung und einem Vergleich derselben mit der bei obigen Versuchen erhaltenen Druckänderung auf den Kohlensäuregehalt der Mischung schliessen.

Nach den bis jetzt auf chemischem Wege gemachten Untersuchungen schwankt bekanntlich der Kohlensäuregehalt der Luft zwischen ungefähr 0,02 und 0,05 Procent; um deshalb obige Methode für die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre zu benutzen, ist es nur nöthig, dass man den Theil der Curve Nr. I in Fig. 6, welcher dem Intervall von 0,02 bis 0,05 Proc. Kohlensäure entspricht, möglichst genau und vergrössert zeichnet. Zu diesem Zweck wurden die vier Mischungen 19, 21, 23 und 25 der Tabelle III, welche einem Kohlensäuregehalt von 0,115 Proc., 0,054 Proc., 0,026 Proc. und 0,012 Proc. entsprechen, mehrere mal hergestellt und ihre Absorption untersucht; die Resultate aus vier gut übereinstimmenden Beobachtungsreihen, von denen zwei vor und zwei nach Untersuchung der atmosphärischen Luft gemacht wurden, verwendete man dazu, den entsprechenden Theil der Curve Nr. I, Fig. 6 zu zeichnen. Hatte man diesen Theil der Curve, welcher dem Intervalle von 0,012 bis 0,115 Proc. Kohlensäure entsprach, so brauchte man blos die Höhen der Absorptionscurven, welche man erhielt, wenn

in dem Apparate *A* getrocknete aber von Kohlensäure nicht befreite atmosphärische Luft gebracht war (vgl. als Beispiel Fig. 10 in natürl. Grösse), auf die Ordinatenaxe vom Nullpunkte aus aufzutragen, durch den erhaltenen Punkt eine Parallele zu der Abscissenaxe zu ziehen und durch den Schnittpunkt dieser Parallele mit der Curve eine zweite Gerade parallel zur Ordinatenaxe zu legen, so gab der Schnittpunkt der letzten Geraden mit der Abscissenaxe den Kohlensäuregehalt der untersuchten Luft.

Die folgende Tabelle enthält die oben erwähnten vier Beobachtungsreihen; die einzelnen Columnen haben die schon von den früheren Tabellen her bekannte Bedeutung.

Tabelle VIII.

	CO ₂ -Gehalt	Temperatur	Höhen der Curven	Höhe red. auf 22° C.	Barometer- stand bei 0°
1) 3/7. 81.	0,115 Proc.	23,6° C.	7,2 mm	7,3 mm	751,4 mm
	0,054 "	23,8° "	4,9 "	5,0 "	751,4 "
	0,026 "	23,8° "	3,0 "	3,1 "	751,4 "
	0,012 "	24,0° "	1,7 "	1,7 "	751,4 "
2) 6/7. 81.	0,115 "	25,0° "	7,2 "	7,4 "	751,5 "
	0,054 "	25,0° "	4,9 "	5,0 "	751,5 "
	0,026 "	25,2° "	3,1 "	3,2 "	751,5 "
	0,012 "	25,4° "	1,7 "	1,8 "	751,5 "
3) 11/7. 81.	0,115 "	21,8° "	7,3 "	7,3 "	755,2 "
	0,054 "	21,9° "	5,1 "	5,1 "	755,2 "
	0,026 "	22,0° "	3,2 "	3,2 "	755,3 "
	0,012 "	22,0° "	1,7 "	1,7 "	755,3 "
4) 11/7. 81.	0,115 Proc.	23,5° C.	7,3 mm	7,4 mm	755,4 mm
	0,054 "	23,6° "	4,8 "	4,9 "	755,4 "
	0,026 "	23,8° "	3,1 "	3,2 "	755,4 "
	0,012 "	23,8° "	1,7 "	1,7 "	755,4 "

Nimmt man aus den in der vierten Columnen enthaltenen auf 22° C. reducirten Höhen das Mittel, so ergeben sich die für das Curvenstück in Betracht kommenden und in Folgendem zusammengestellten Grössen:

Der Höhe 7,4 mm entspricht ein CO₂-Gehalt von 0,115 Proc.

"	"	5,0 "	"	"	"	0,054 "
"	"	3,2 "	"	"	"	0,026 "
"	"	1,7 "	"	"	"	0,012 "

Die Zeichnung für das sich aus diesen Zahlen ergebende Curvenstück der Curve I wird hier nicht wiedergegeben.

Die Luft, deren Kohlensäuregehalt bestimmt werden sollte, wurde anfangs in Kautschukballons aufgefangen und dann mittelst Chlorcalcium und Phosphorsäure getrocknet in den Apparat A gebracht; allein da zu befürchten war, dass Kohlensäure durch die Wände des Ballons diffundirte, und man infolge dessen falsche Resultate erhalten würde, so wurde die zu untersuchende Luft in Flaschen über Oel eingeschlossen. Jedoch zeigte sich hier ein anderer Uebelstand, der die Resultate ebenfalls beeinflusste; mit der Luft gelangten nämlich zugleich Dämpfe des Oeles in den Apparat, wodurch die Absorptionsfähigkeit beträchtlich erhöht wurde; so gab z. B. atmosphärische Luft über Oel aufgefangen eine Curve von 4,4 mm Höhe, während Luft zu derselben Zeit über Quecksilber abgeschlossen eine Curve von nur 3,3 mm Höhe ergab. Bei den nachher mitzutheilenden Luftanalysen wurde deshalb stets die zu untersuchende Luft über Quecksilber aufgefangen, und zwar geschah dieses ganz bequem mit Hülfe einer Jolly'schen Quecksilberluftpumpe. Bei derselben theilte sich nämlich das an den oberen Theil der Pumpenkugel sich ansetzende Rohr aus Stahl in zwei Schenkel, von denen der eine seitlich, der andere oben im Recipiententeller der Pumpe mündete; in dem Verzweigungspunkte dieser zwei Schenkel befand sich ein Vierweghahn, sodass man das Innere der Pumpenkugel sowohl mit dem einen als dem anderen Schenkel des Stahlstückes und ausserdem noch durch eine Längsdurchbohrung des Hahnes mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung setzen konnte; ausserdem hatte der seitlich mündende Schenkel nochmals einen Hahn für sich allein. In den im Recipiententeller mündenden Schenkel war ein Stahlstück geschraubt, von dem ein Schlauch durch den durchbohrten Fensterrahmen nach aussen führte und ungefähr zwei Meter von dem Hause und etwa vier Meter über dem Boden im Freien endete; der andere Schenkel, welcher nach der Seite ging, führte zu den Trockenröhren. Durch Senken und Heben des Quecksilbergefässes der Pumpe wurde bei geeigneter Stellung der Hähne in dem Stahlstück das Einfüllen der Luft in die Pumpen-

kugel und das Hinauspressen derselben durch die Trockenröhren in den Apparat *A* bewerkstelligt.

Dass nicht etwa Quecksilberdämpfe durch Absorption von Wärmestrahlen auch hier das Resultat ungenau machten, davon überzeugte man sich, indem man zunächst den Apparat mit getrockneter Luft, die in einem Kautschukballon aufgefangen war, füllte und, ohne dass dieselbe vorher in Berührung mit Quecksilber gekommen war, zur Herstellung einer Curve benutzte; hierauf brachte man diese Luft mit Quecksilber in Berührung, und zwar einfach in der Weise, dass durch den Hahn α_3 der Apparat *A* und das mit Quecksilber gefüllte Glasrohr *E* in Communication gesetzt und durch Senken des Gefässes *F* die Luft in das Rohr *E* gezogen wurde; nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wurde mit derselben Füllung wiederum eine Curve gemacht, deren Höhe dann jedesmal genau mit der jener erst erhaltenen Curve übereinstimmte.

Die angegebene Methode, den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu bestimmen, setzt natürlich voraus, dass in der der Strahlung ausgesetzten Luft keine anderen absorbirenden Gase in merklicher Quantität vorhanden sind als Kohlensäure; dieses ist nun wohl der Fall, da der Wasserdampf durch die Trockenapparate und das eventuell vorhandene Ammoniakgas durch die Phosphorsäure absorbirt wird. Die früheren Versuche hatten gezeigt, dass atmosphärische Luft, welche durch die Trockenapparate und durch Kalilauge gegangen war, keine Strahlen absorbirte.

Nach diesen Bemerkungen gebe ich in der folgenden Tabelle IX die Resultate von 50 Luftanalysen; das Laboratorium, in welchem die Versuche gemacht wurden, liegt ausserhalb der Stadt auf einer Wiese. Die Bedeutung der einzelnen Columnen ist nach dem Früheren klar.

Tabelle IX.

Zeit der Fällung				Temperatur	Höhe d. Curve	Höhe red. auf 22° C.	Barometerstand bei 0°	CO ₂ Gehalt
					mm	mm	mm	Proc.
1.	7/7. 81.	10 ^h 15'	Vorm.	23,0° C.	3,3	3,3	749,4	0,027
2.	„	10 ^h 45'	„	23,7° „	3,1	3,2	749,4	0,026
3.	„	11 ^h 15'	„	24,0° „	3,0	3,1	749,3	0,025
4.	„	12 ^h —	„	24,2° „	3,0	3,1	749,3	0,025

Zeit der Füllung			Temperatur	Höhe d. Curve mm	Höhe red. auf 22° C. mm	Barometerstand bei 66° mm	CO ₂ -Gehalt: Proc.
5.	7/7. 81.	2h 15' Nachm.	25,0° C.	3,2	3,2	748,8	0,027
6.	"	2h 45'	" 25,0° "	3,1	3,2	748,8	0,026
7.	"	3h 30'	" 25,2° "	2,9	3,0	748,6	0,023
8.	"	4h 15'	" 25,3° "	2,8	2,9	748,8	0,022
9.	"	4h 45'	" 25,5° "	2,9	3,0	748,8	0,023
10.	"	5h 30'	" 25,5° "	3,1	3,2	748,8	0,026
11.	"	6h 15'	" 25,3° "	3,1	3,2	748,8	0,026
12.	8/7. 81.	8h — Vorm.	22,0° "	2,7	2,7	749,6	0,020
13.	"	9h — "	22,2° "	3,2	3,2	749,2	0,026
14.	"	10h — "	22,6° "	3,2	3,2	748,8	0,026
15.	"	11h — "	23,0° "	3,1	3,1	748,5	0,025
16.	"	12h — "	23,0° "	3,2	3,2	748,0	0,026
17.	"	2h 30' Nachm.	24,0° "	3,3	3,4	746,9	0,027
18.	"	3h 15'	" 24,2° "	3,1	3,2	746,9	0,026
19.	"	4h — "	" 24,5° "	2,8	2,9	746,4	0,022
20.	"	5h — "	" 23,8° "	3,1	3,2	746,1	0,026
21.	"	6h — "	" 23,8° "	3,1	3,2	745,6	0,026
22.	"	7h — "	" 23,7° "	3,3	3,4	745,6	0,028
23.	"	9h — "	" 24,0° "	3,4	3,5	745,3	0,030
24.	"	10h — "	" 24,5° "	3,6	3,7	745,3	0,032
25.	"	11h — "	" 25,0° "	3,5	3,6	745,1	0,031
26.	"	12h — "	" 25,0° "	3,6	3,7	744,7	0,032
27.	9/7. 81.	1h — Vorm.	25,0° "	3,4	3,5	744,4	0,030
28.	"	2h — "	" 24,8° "	3,5	3,6	744,4	0,031
29.	"	3h — "	" 24,8° "	3,7	3,8	744,4	0,034
30.	"	10h 15'	" 24,0° "	3,0	3,1	744,3	0,025
31.	"	10h 45'	" 24,3° "	3,1	3,2	748,6	0,026
32.	"	11h 30'	" 24,5° "	3,0	3,1	746,0	0,025
33.	"	12h 15' Nachm.	24,5° "	3,1	3,2	746,0	0,026
34.	"	2h 30'	" 24,5° "	3,3	3,4	746,8	0,028
35.	"	3h 15'	" 24,5° "	3,2	3,3	746,9	0,027
36.	"	4h — "	" 24,5° "	3,1	3,2	747,0	0,026
37.	"	5h — "	" 25,0° "	3,1	3,2	747,2	0,026
38.	"	5h 45'	" 25,0° "	3,1	3,2	747,2	0,026
39.	"	8h 45'	" 24,8° "	3,0	3,1	748,5	0,025
40.	"	9h 45'	" 25,3° "	2,8	2,9	748,6	0,022
41.	"	10h 15'	" 25,6° "	2,8	2,9	748,6	0,022
42.	"	10h 45'	" 26,0° "	2,9	3,0	748,6	0,023
43.	"	11h 45'	" 26,0° "	3,0	3,1	748,6	0,025
44.	10/7. 81.	12h 15' Vorm.	25,8° "	3,1	3,2	748,7	0,026
45.	"	12h 45'	" 25,8° "	3,0	3,1	748,7	0,025
46.	"	8h — "	" 23,8° "	3,2	3,3	748,2	0,027
47.	"	8h 30'	" 23,8° "	3,3	3,4	747,8	0,028
48.	"	9h 15'	" 23,5° "	3,2	3,2	747,9	0,026
49.	"	9h 45'	" 23,5° "	3,2	3,2	747,9	0,026
50.	"	10h 15'	" 23,5° "	3,2	3,2	747,9	0,026

Die in vorhergehender Tabelle mitgetheilten Versuche sollen hauptsächlich dazu dienen, die Anwendbarkeit der beschriebenen Methode auf die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre zu zeigen; gleichwohl ergibt sich,

da nach den früheren Betrachtungen die Höhenmessungen der Curven bis auf 0,1 mm, mithin die in Tabelle IX enthaltenen Procentgehalte der Luft an Kohlensäure bis auf eine oder zwei Einheiten der dritten Decimale als genau angenommen werden können, aus der Tabelle IX noch Folgendes: Das Mittel aus den einzelnen Beobachtungen beträgt für den ersten Tag 0,025 Proc., für den zweiten 0,025 Proc., für den dritten 0,026 Proc. und für den vierten 0,027 Proc., wobei die grössten Aenderungen des Kohlensäuregehaltes während der einzelnen Tage der Reihe nach betrugen 0,005 Proc., 0,007 Proc., 0,003 Proc. und 0,002 Proc. Für die erste Nacht erhält man als Mittelwerth 0,031 Proc. und für die zweite 0,024 Proc., während hier die Maximaländerungen 0,006 Proc., resp. 0,002 Proc. betragen; die erste Nacht zeigt eine Zunahme um 0,006 Proc., die zweite dagegen eine kleine Abnahme von 0,002 Proc. gegen den jedesmal vorhergehenden Tag. Zu den Versuchen möge noch weiter Folgendes bemerkt werden: Am ersten, zweiten und dritten Tage sowie in der ersten Nacht (Versuch 1 bis 38) war der Himmel ziemlich wolkenlos, in der zweiten Nacht dagegen (Versuch 39 bis 45) war er mit Wolken vollständig bedeckt, während am vierten Tage (Versuch 45 bis 50) regnerisches Wetter herrschte.

Abgesehen davon, dass es ohne Zweifel von Interesse ist, die früher auf chemischem Wege erhaltenen Resultate für den Kohlensäuregehalt der Luft auch durch physikalische Versuche bestätigt zu finden, bestehen die Vorzüge dieser neuen Methode hauptsächlich darin, dass bei ihr einmal nur verhältnissmässig kleine Quantitäten von Luft (eins bis zwei Liter) nöthig sind, dass ferner hier nur ganz einfache Operationen verwendet werden, und dass endlich jeder einzelne Versuch blos ganz kurze Zeit in Anspruch nimmt; es war mir nämlich ganz gut möglich, in einer halben Stunde eine Untersuchung der Luft auf ihren Kohlensäuregehalt vollständig zu Ende zu bringen, wie ja auch hierfür die Tabelle IX einige Beispiele gibt.

Im Folgenden führe ich zum Vergleich eine Reihe von früheren, durch andere Beobachter gemachten Bestimmungen an:

- 1) Saussure 0,0415 Proc. (Ann. de chim. et de phys. 45.);
- 2) Thenard 0,04 Proc.;
- 3) Boussingault 0,04 Proc. (Mém. de l'Acad. 10);
- 4) Gilm 0,0382 Proc. bis 0,0458 Proc.;
- 5) Thorpe 0,03086 Proc. (Berl. Ber. 2. p. 986);
- 6) Schulze 0,0292 Proc. (Naturf. 4. p. 359);
- 7) Henneberg 0,0332 Proc.;
- 8) Verver 0,0315 Proc. bis 0,041 Proc. (Berzelius' Jahrb. 22. p. 45);
- 9) Truchot 0,04 Proc. (Compt. rend. 77. p. 675);
- 10) Zittel 0,025 Proc. bis 0,050 Proc. (Wüstenluft). (Zeitsch. d. österreich. Gesellsch. f. Metereol. 10. p. 175);
- 11) J. v. Fodor 0,038 Proc. (Naturf. 1875. p. 225);
- 12) Fittbogen und Hasselbach 0,034 Proc. (Gaea 12. p. 54);
- 13) Clason 0,0279 Proc. (Berl. Ber. 9. p. 176);
- 14) Reiset 0,0294 Proc. bis 0,0341 Proc. (Compt. rend. 88. p. 1007);
- 15) Armstrong 0,0296 Proc. bis 0,036 Proc. (Proc. of the Roy. Soc. 30. p. 343);
- 16) Levy 0,022 Proc. bis 0,036 Proc. (Compt. rend. 90. p. 32);
- 17) Müntz und Aubin 0,0288 Proc. bis 0,0422 Proc. (Compt. rend. 92. p. 1229).

Unter diesen erwähnen besonders Reiset, Armstrong und Truchot, bei Nacht sei der Kohlensäuregehalt etwas grösser als am Tage, was auch aus den von mir mitgetheilten Zahlen gefolgert werden kann.

Zum Schluss mache ich noch darauf aufmerksam, dass die beschriebene, zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre angewandte Methode vielleicht mit demselben Erfolge zur Bestimmung des Wasserdampfes der Luft benutzt werden kann; man braucht nur Luft, die zu derselben Zeit aufgefangen ist, einmal getrocknet, und einmal ungetrocknet in den Apparat zu bringen, und man erhält dann im ersten Fall die Curvenhöhe infolge der Wärme-

absorption durch die Kohlensäure allein, im zweiten Falle dagegen bekommt man die Höhe infolge der Absorption durch Kohlensäure und Wasserdampf; aus der Differenz der beiden Höhen könnte man dann auf den Gehalt an Wasserdampf schliessen, wenn die Absorptionsverhältnisse des Wasserdampfes durch vorhergehende Versuche bekannt sind.

Physik. Laborat. d. Univ. Giessen, October 1881.

VII. *Zum absoluten Maasssystem; von Paul Volkmann.*

Das von Gauss und W. Weber zunächst für die electrischen und magnetischen Begriffe eingeführte absolute Maasssystem hat besonders in letzter Zeit vielfache Verbreitung gefunden. Die Ausdehnung desselben auf das Gesamtgebiet der Physik lag nahe, und es war von Herwig¹⁾ gewiss zeitgemäss die gebräuchlichsten physikalischen Begriffe zusammenzustellen und in absolutem Maass auszudrücken.

Bei der Zurückführung auf absolutes Maass gewährt es Bequemlichkeit jeden physikalischen Begriff als eine gewisse Function von Masse (m), Länge (l) und Zeit (t) aufzufassen, oder wie sich Maxwell und Jenkin ausdrücken, jedem physikalischen Begriff eine gewisse Dimension beizulegen. So bezeichnet man z. B. die Dimension des Begriffes lebendige Kraft mit $[m l^2 t^{-2}]$.

In vielen Fällen können wir über die Dimension eines Begriffes mit einer gewissen Willkür verfügen; in solchen Fällen sollte es Regel sein, den Begriff so anschaulich wie möglich zu fassen. Diese Bemerkung scheint um so nöthiger, als man sonst zu falschen Vorstellungen über physikalische Begriffe veranlasst werden kann, insofern man durch Verbindung von Begriffen mit nicht anschaulichen Dimensionswerthen auf andere Begriffe mit zufällig anschaulichen Di-

1) H. Herwig, Physikal. Begriffe und absolute Maasse. Leipzig 1880.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

mensionswerthen geführt werden kann. Die Ausdrücke für electromotorische Kraft (E) und Stromstärke (J) im electromagnetischen und electrodynamischen Maasssystem¹⁾ enthalten gewiss jeder Vorstellung und Anschauung, es ist:

$$(\dim E) = [m^{1/2} l^{1/2} t^{-2}], \quad (\dim J) = [m^{1/2} l^{1/2} t^{-1}].$$

Die Dimension eines galvanischen Widerstandes folgt daraus:

$$(\dim R) = \left(\dim \frac{E}{J} \right) = [l t^{-1}].$$

Man gelangt hier zufällig zu einem anschaulichen Dimensionswerth, aber es wäre nicht richtig, damit nun eine Vorstellung über den Begriff des Widerstandes zu verbinden.

Die nachfolgenden Bemerkungen beabsichtigen, auf einige Fälle aufmerksam zu machen, in denen, wie mir scheint, über die Dimension gewisser Begriffe nicht zweckmässig verfügt ist. Ich habe versucht, dieselben anschaulicher zu fassen, überhaupt die Vorstellbarkeit der Begriffe möglichst weit zu treiben.

Die Einheit der Kraft wird als die Kraft definiert, welche der ponderablen Masseneinheit, wenn sie darauf wirkt, in der Zeiteinheit die Geschwindigkeit 1 mittheilt. — Die Dimension des Begriffes Kraft ist demnach $[m l t^{-2}]$, und man hat dadurch bereits über die Dimension der Constanten des Newton'schen Gravitationsgesetzes verfügt; es ist dieselbe $[m^{-1} l^3 t^{-2}]$, wobei zu bemerken ist, dass dieselbe numerisch nur von der Zeiteinheit abhängt, sobald wie gewöhnlich die Einheit der Dichtigkeit durch die Einheiten der Masse und Länge gegeben ist.

Man hat dieselbe Definition der Krafteinheit auch auf die electrischen Erscheinungen ausgedehnt: Die auf ein electrisches Theilchen ausgeübte electrische Kraft ist 1, wenn der ponderablen Masseneinheit, an welcher das electrische Theilchen haftet, die Einheit der Beschleunigung dadurch ertheilt wird.

In der That diene Weber sein Grundgesetz, nachdem

1) Herwig, l. c. p. 76. 77. F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. Leipzig 1880. p. 272. 275. 277. 299.

er die darin vorkommende constante Geschwindigkeit c zu 59320 Meilen in der Secunde bestimmt hatte, Stromintensitäten, electromotorische Kräfte und Widerstände mit Hülfe der obigen Definition auf die bekannten Maasse der Mechanik zurückzuführen. Nach dem Weber'schen Gesetz ist die Kraft, welche die electrischen Massen ee_1 , in der Entfernung r bei der relativen Geschwindigkeit dr/dt und der relativen Beschleunigung d^2r/dt^2 aufeinander ausüben:

$$\frac{ee_1}{r^2} \left(1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{2r}{c^2} \frac{d^2r}{dt^2} \right).$$

Indem man nun die Dimension der electrischen Masse offen lassen zu müssen meinte und der Constanten in dem Coulomb'schen (also auch Weber'schen) Gesetz den Zahlenwerth 1 gab, hat man — wie mir scheint — dem Begriff der electrischen Masse jede fassbare Vorstellung geraubt. Ich muss wenigstens gestehen, dass ich mit dem Begriff der electrischen Masse als Masse mehr Vorstellung verbinde, als mit dem durch die Dimension $[m^{1/2} l^{1/2} t^{-1}]$ gegebenen. Der Raum- und Zeitbegriff scheinen mir dem Begriff der electrischen Masse ebenso fremd, wie die $1/2$ -Potenzen von m und l .

Inwiefern ich berechtigt bin, die electrische Masse als Masse schlechtweg zu fassen, bedarf noch einer Erörterung: Man bezeichnet häufig ponderable Masse als Quantität der darin wohnenden Trägheit, und jedenfalls hat diese Bezeichnung bei der Einführung in die Wissenschaft didactischen Werth. Praktisch aber macht man von ihr keinen Gebrauch, überall misst man ponderable Massen durch ihre Wirkungen auf andere ponderable Massen. Die Auffassung von ponderabler Masse als Maass für die Quantität der Wirkung, als Träger des Wirkenden kommt daher dem praktischen Bedürfniss näher und gestattet, was die Hauptsache ist, noch dazu eine Verallgemeinerung auf die electrischen und magnetischen Massen.

Die absolute Masseneinheit der ponderablen Materie wird nach dem Vorgang von Gauss in folgender Weise gewonnen:

Die absolute Masseneinheit der ponderablen Materie ist diejenige auf einen Punkt concentrirte Masse, welche, wenn sie auf eine ihr gleiche, ebenfalls auf einen Punkt concen-

trirte Masse eine Secunde lang aus der Entfernung der Längeneinheit einwirkt, eine relative Geschwindigkeit beider Massen von der Längeneinheit erzeugt.

Die Masseneinheit käme in diesem Maasssystem auf circa 15,2 kg (Längeneinheit = 1 mm), und die Constante des Newton'schen Gesetzes wäre $[m^{-1}l^3 \text{ sec}^{-2}]$. Die Krafteinheit wäre gleichfalls durch diese Masseneinheit gegeben.

Entsprechend lässt sich die electricische Masseneinheit definiren als diejenige Electricitätsmenge, welche, wenn sie auf eine ihr gleiche Electricitätsmenge von derselben Art, die fest mit der ponderablen Masseneinheit verbunden ist, eine Secunde lang aus der Entfernung der Längeneinheit einwirkt, jener ponderablen Masseneinheit eine Geschwindigkeit von der Längeneinheit ertheilt (von der Einwirkung der ponderablen Massen auf einander ist hierbei abgesehen).

In beiden Definitionen, wie sie von Gauss und Weber herrühren, ist die Masse als Träger der Wirkung gefasst; in beiden Definitionen ist ausserdem die Wirkung als zur Ausführung kommend gedacht, und darum ist noch die Aufnahme der ponderablen Masseneinheit in die Definition der electricischen Masseneinheit erforderlich. Fasst man die Definition jedoch so, dass durch zweckmässig angebrachte Gegenkräfte (Torsionskraft bei der Coulomb'schen Drehwage) die Wirkung nicht zur Ausführung kommt, so fällt die Einführung der ponderablen Masseneinheit in die Definition der electricischen Masseneinheit fort. Wir können dann ganz allgemein sagen:

Zwei Masseneinheiten wirken auf einander in der Einheit der Entfernung bei relativer Ruhe mit der Einheit der Kraft.

Die Einheit der Kraft, durch die Einführung der ponderablen Masseneinheit bestimmt, dient dazu, die electricischen Massen durch ponderable Massen zu messen. Wir können so eine gegebene electricische Masse einer gewissen ponderablen Masse äquivalent setzen.

Ist also die ponderable Masseneinheit in diesem Sinne zu 15,2 kg festgesetzt, so hat die Constante im New-

$$(\dim \varphi) = [m l^{-2}].$$

Der Begriff des electrischen Potentials¹⁾ ergibt sich aus der Definition des Potentials, also durch Integration aus dem Kraftbegriff:

$$(\dim V) = [m l^2 t^{-2}].$$

Es sind demnach, wie es auch sein muss, Potential und lebendige Kraft äquivalente Begriffe.

Den Begriffen electromotorische Kraft (E), Widerstand (R), Capacität (C) können wir die Dimensionen geben:

$$(\dim E) = [m l^2 t^{-2}]; (\dim R) = [l^2 t^{-2}]; (\dim C) = [l^{-2} t^2].$$

Alles, was ich von electrischen Massen gesagt, lässt sich in gleicher Weise auf magnetische übertragen. Auch sie sind als Massen zu fassen in dem Sinne, dass ihre Wirkungen aufeinander denen von ponderablen Körpern untereinander äquivalent zu setzen sind. Die Constante im Coulomb'schen Gesetz wird:

$$65 \cdot 10^{-9} [m^{-1} l^3 \text{sec}^{-2}].$$

Die beiden Gleichungen zur Bestimmung eines magnetischen Moments (μ) und der Horizontalintensität des Erdmagnetismus (H) nach der Gauss'schen Methode werden:

$$65 \cdot 10^{-9} [m^{-1} l^3 \text{sec}^{-2}] \frac{\mu}{H} = \frac{1}{2} \frac{l^3 \text{tg } \varphi - l_1^3 \text{tg } \varphi_1}{l^2 - l_1^2}, \quad \mu H = \frac{\pi^2 K}{t^2}.$$

Die Dimension des magnetischen Potentials (V) ist:

$$(\dim V) = [m l^2 t^{-2}],$$

des magnetischen Moments (μ):

$$(\dim \mu) = [m l],$$

der Horizontalintensität des Erdmagnetismus (H):

$$(\dim H) = [l t^{-2}] - \text{also eine Beschleunigung.}$$

Es erübrigt zum Schluss noch die Anführung des Ampère'schen und Biot-Savart'schen Gesetzes, es ist die betreffende Wirkung:

1) Herwig und Kohlrausch setzen $(\dim V) = [e l^{-1}]$. Es sind dann stillschweigend gewisse Factoren = 1 gesetzt, dasselbe ist der Fall bei der von Herwig angeführten Gleichung $4 \pi q = -(dV/dN)$.

$$\text{Const. } \frac{di di_1}{r^2} (\cos \epsilon - \frac{3}{2} \cos \vartheta \cos \vartheta_1), \quad \text{Const. } \frac{di \mu \sin(r di)}{r^2 \frac{1}{2}}.$$

Ich setze di gleich $i \cdot ds$ per Längeneinheit. Die Constante bestimmt sich in beiden Gesetzen nach dem Obigen zu:

$$65 \cdot 10^{-9} [m^{-1} l^3 t^{-2}].$$

Ich glaube damit eine einigermassen consequente und anschauliche Bezeichnungsweise der Dimensionswerthe der electrischen Begriffe angedeutet zu haben. Das Maasssystem, dem die Auffassung von Masse als Träger der Wirkung, der Bewegungserscheinungen zu Grunde liegt, könnte als dynamisch bezeichnet werden. Bewegungserscheinungen werden veranlasst durch ponderable, electrische, magnetische Massen und durch Stromintensitäten. Alle diese Begriffe sind dem entsprechend in dem Vorigen als Massen gefasst, und zwar sind ihre Wirkungen unter einander denen von ponderablen Massen äquivalent gesetzt. Der Unsicherheit des Factors $65 \cdot 10^{-9}$ wegen dürfte es sich in Praxi empfehlen, bei allen numerischen Angaben electrischer Beobachtungen noch eine unbestimmte Zahl a als Factor hinzuzufügen, die also nahezu $= 1$ die Unsicherheit andeutet.

Anhangsweise seien mir in Kürze noch einige Bemerkungen über die Begriffe in der Wärmetheorie gestattet. Die Begriffe Temperatur und specifische Wärme setzen den Begriff der Wärmemenge voraus und ergeben sich aus der Gleichung:

$$dQ = mcd\vartheta,$$

hierin bedeutet dQ die einem Körper (von der Masse m) mitgetheilte Wärmemenge, $d\vartheta$ die dadurch veranlasste Temperaturerhöhung, c die specifische Wärme des Körpers.

Eine Wärmemenge ist in absolutem Maass eine Arbeit, eine lebendige Kraft und hat mithin die Dimension $[ml^3 t^{-2}]$. Es bleibt also für $cd\vartheta$ die Dimension $[l^2 t^{-2}]$.

Herwig¹⁾ setzt nun den Temperaturbegriff gleich dem Quadrat einer Geschwindigkeit, die specifische Wärme bedeutet dann nur eine Zahl. Auch Maxwell²⁾ setzt die

1) Herwig, l. c. p. 39.

2) Maxwell, Theorie d. Wärme, übers. v. Auerbach. p. 61. 1877.

specifische Wärme einem Zahlenwerthe gleich. Abgesehen davon, dass mit dem so gefassten Temperaturbegriff keine Vorstellung zu verbinden ist, wird man dadurch noch zu anderen Missständen geführt: Die Schmelz-, Verdampfungs-, Verbrennungswärme ergeben sich dann als Temperaturen, während unserer Vorstellung nach diese Begriffe der specifischen Wärme analog sein müssten.

Gewöhnlich betrachtet man, wie es auch Riemann¹⁾ thut, die Temperatur als Zahl. Dann bedeutet specifische Wärme das Quadrat einer Geschwindigkeit oder, wie wir uns auch ausdrücken können, um der Vorstellung näher zu kommen, eine Wärmemenge dividirt durch eine Masse:

$$(\dim c) = [t^2 t^{-2}] = \left[\frac{ml^2 t^{-2}}{m} \right].$$

Der Begriff der specifischen Wärme hat dann eine gewisse Analogie mit dem Begriff der specifischen Dichte, des specifischen Gewichts. Die Schmelz-, Verdampfungs-, Verbrennungswärme haben dann dieselbe Dimension, wie die specifische Wärme. Der Ausdehnungscoëfficient ist eine Zahl. Eine anschauliche Bedeutung erhält endlich auch die von Maxwell und H. Weber eingeführte Temperaturleitungsconstante, nämlich die einer Flächengeschwindigkeit $[l^2 t^{-1}]$.

Königsberg i. Pr., den 20. Januar 1882.

Nachtrag. Der Güte des Hrn. G. Wiedemann verdanke ich es, mit zwei Schriften bekannt geworden zu sein, die sich gleichfalls auf absolute Maasssysteme beziehen:

Everett, Units and Physical Constants. Lond. 1879.

Sundell, Bemerkungen über absolute Maasssysteme in der Physik (Aus der Finnischen Literaturgesellschaft) Helsingfors 1881.

Das Buch von Everett kommt einem lang gefühlten Bedürfniss entgegen, insofern es eine reiche physikalische Constantensammlung in absolutem Maass enthält. Die Entwicklung der physikalischen Einheiten und des absoluten

1) Riemann, partielle Diffgl., herausg. v. Hattendorff p. 118. 1876.

Maasssystems ist bei Everett theilweise ausführlicher, theilweise aber unvollständiger, als bei Herwig.¹⁾ So ist über den Temperaturbegriff mit Stillschweigen hinweggegangen. Die specifische Wärme fasst Everett wie Herwig und Maxwell als Zahl.

In der Schrift von Sundell werden verschiedene Maasssysteme betrachtet, bei denen eine verschieden grosse Anzahl fundamentaler Einheiten zu Grunde gelegt wird; ein grosser Theil der Arbeit beschäftigt sich mit der Transformation der verschiedenen Maasssysteme aufeinander.

Bei der Festsetzung der Dimensionswerthe, durch welche die physikalischen Begriffe erst eine präcise Fassung erhalten, hat man bisher sich nicht von physikalischen Vorstellungen leiten lassen. Ich glaubte in der vorliegenden Arbeit gerade darauf Gewicht legen zu müssen.

Königsberg i. P., den 22. Februar 1882.

VIII. *Ableitung des Grundgesetzes der Krystallographie aus der Theorie der Krystalstruktur;* *von L. Sohncke.*

Das Grundgesetz der beschreibenden Krystallographie, welches unter dem Namen des „Gesetzes der rationalen Axenabschnitte“ oder „der rationalen Flächenindices“ oder schlechtweg als „Rationalitätsgesetz“ bekannt ist, betrifft einen Zusammenhang zwischen allen Flächen, welche an einer gegebenen Substanz als Krystalflächen auftreten können. Versteht man unter „möglicher Kantenrichtung“ die Richtung einer — sei es wirklich vorhandenen, sei es nur möglichen — Schnittlinie von irgend zwei bei derselben Substanz beobachteten Krystalflächen, so lässt sich jenes Gesetz so aussprechen:

„Wählt man für die geometrische Betrachtung der Kry-

1) Das Werk von Everett wird demnächst vervollständigt in deutscher Uebersetzung erscheinen.

Die Red.

stalle einer gegebenen Substanz als Coordinatenachsen drei durch einen beliebigen Punkt gelegte mögliche Kantenrichtungen (die natürlich nicht in eine Ebene fallen dürfen), so schneidet jede bei dieser Substanz mögliche Krystallfläche, falls sie nur parallel mit sich passend verschoben wird, von den Axen Stücke ab, die sich als rationale Vielfache gewisser, für diese Substanz und für die gewählten Axenrichtungen konstanter Grundlängen oder Parameter (a, b, c) darstellen lassen, nämlich als $(1/\mu)a$, $(1/\nu)b$, $(1/\pi)c$, wo μ, ν, π positive oder negative rationale Zahlen sind, deren zwei aber auch $= 0$ sein können.“

Bringt man μ, ν, π auf gleichen Nenner r , sodass

$$\mu = \frac{m}{r}, \quad \nu = \frac{n}{r}, \quad \pi = \frac{p}{r}$$

wird, wo m, n, p, r ganze Zahlen sind, so heisst die Gleichung der Fläche:

$$\frac{x}{\frac{r}{m}a} + \frac{y}{\frac{r}{n}b} + \frac{z}{\frac{r}{p}c} = 1,$$

wo x, y, z die (im allgemeinen schiefwinkligen) Coordinaten eines Punkts der Fläche sind. Eine Fläche, deren Axenabschnitte nur den r -ten Theil der vorigen Abschnitte betragen, und welche folglich der vorigen Fläche parallel ist, hat die Gleichung:

$$\frac{x}{\frac{1}{m}a} + \frac{y}{\frac{1}{n}b} + \frac{z}{\frac{1}{p}c} = 1.$$

Also kann durch passende Parallelverschiebung der Krystallfläche stets bewirkt werden, dass ihre Axenabschnitte nicht nur im allgemeinen rationale Vielfache der Parameter, sondern sogar aliquote Theile derselben sind.¹⁾ Setzt man auf der rechten Seite der letzten Gleichung 0 statt 1, so stellt die Gleichung eine Fläche vor, welche parallel zur vorigen durch den Coordinatenanfangspunkt geht. Die Stellung dieser Fläche wird immer noch durch die Grössen $(1/m)a, (1/n)b, (1/p)c$ bestimmt, wenngleich dieselben ihre vorige Bedeutung als „Axenabschnitte“ verloren haben. Nennt man

1) Unter „aliquoten Theil eines Ganzen“ versteht man bekanntlich einen solchen, der sich zum Ganzen verhält wie die Einheit zu einer ganzen Zahl. (Vgl. Klügel's Math. Wörterbuch, Artikel aliquot).

nun m , n , p , wie üblich, die Indices der Fläche, so lässt sich das Rationalitätsgesetz auch so aussprechen:

„Wählt man drei mögliche Kantenrichtungen als Axen, so sind die Indices aller Krystallflächen derselben Substanz ganze Zahlen.“

Durch geeignete Wahl der Axen kann man es erfahrungsgemäss immer erreichen, dass die Grössen m , n , p kleine ganze Zahlen werden.

Das Rationalitätsgesetz ist allerdings nicht direct durch die Erfahrung beweisbar, weil die zur Bestimmung der Flächenstellung erforderlichen Winkelmessungen nothwendiger Weise mit Beobachtungsfehlern behaftet sind, sodass hiernach die Indices stets ebensowohl irrational als rational sein könnten. Aber F. Neumann hat gezeigt, dass dies Gesetz eine nothwendige Folge des von Chr. S. Weiss entdeckten Zonengesetzes ist, welch letzteres auf unzweifelhaften und leicht anzustellenden Beobachtungen beruht, auf welches näher einzugehen aber hier nicht der Ort ist. Hiernach darf auch das Rationalitätsgesetz als Ausdruck reiner Erfahrungsthat-sachen gelten. Demzufolge muss an jede Theorie der Krystallstructur, welche überhaupt von den Krystallflächen Rechenschaft gibt, die Forderung gestellt werden, das Gesetz der rationalen Indices als nothwendige Folge zu ergeben; sonst wäre die Theorie nicht im Einklange mit dem umfassendsten Erfahrungssatze der Krystallographie.

Nun habe ich früher eine Theorie der Krystallstructur entwickelt, welche, auf dem Grundsätze der regelmässigen Anordnung der Molecülcentra fussend, alle von rein geometrischem Standpunkte aus überhaupt möglichen Structurformen für Krystalle ergeben hat. Dabei hat sich eine vollständige Uebereinstimmung der verschiedenen, bei unendlichen regelmässigen Punktsystemen möglichen Symmetriearten mit den bei den Krystallen wirklich beobachteten Symmetrieverhältnissen herausgestellt, und auch sonst hat sich die Theorie überall, wo sie überhaupt mit der Erfahrung vergleichbar war, als durchaus mit ihr harmonirend erwiesen. Aber bisher war noch kein Versuch gemacht, aus der Structurform die möglichen Krystallflächen abzuleiten. Vielmehr be-

zeichnete ich in meiner „Entwicklung einer Theorie der Krystallstructur“¹⁾ eine solche Ableitung als eine erst noch zu lösende Aufgabe, die eine eigene Hypothese erfordern würde. Im Folgenden beabsichtige ich nun, diese Lücke auszufüllen, und zwar von demselben rein geometrischen Standpunkte, von welchem die ganze Theorie entwickelt ist, ohne Versuch einer mechanischen Lösung der Aufgabe. Zu Grunde gelegt wird eine höchst einfache Hypothese bezüglich der Eigenschaften, welche eine durch ein unendliches regelmässiges Punktsystem gelegte Ebene haben muss, um als Krystallfläche auftreten zu können. Alsdann wird gezeigt, dass die nach dieser Hypothese möglichen Krystallflächen in der That das Rationalitätsgesetz erfüllen.

Hypothese: Als Krystallfläche kann nur eine solche durch das unendliche regelmässige Punktsystem gelegte Ebene auftreten, auf welcher unendlich viele Systempunkte liegen.

Zur Rechtfertigung dieser Hypothese genügt die Bemerkung, dass eine unendliche Ebene, welche nur mit einer endlichen Zahl von Systempunkten besetzt wäre, lediglich eine geometrische, aber keine physikalische Bedeutung haben würde, weil sie nicht hinreichend verkörpert wäre.

Um zu zeigen, dass alle auf Grund dieser Hypothese möglichen Krystallflächen das Rationalitätsgesetz erfüllen, muss auf eine allgemeine Eigenschaft der unendlichen regelmässigen Punktsysteme zurückgegangen werden. In der „Entwicklung einer Theorie der Krystallstructur“ ist gezeigt²⁾, dass jedes regelmässige, nach den drei Dimensionen unendliche Punktsystem aus mehreren (bis 24) ineinander gestellten congruenten Raumgittern (d. h. parallelepipedischen Punktanordnungen) besteht oder sich in speciellen Fällen auf ein einziges Raumgitter reducirt. (Satz 52.³⁾ Die Verknüpfung dieses Satzes mit obiger Hypothese führt zu einer einfachen Folgerung.

1) Leipzig, Teubner 1879, p. 183.

2) l. c. § 28. p. 177. 178.

3) Vgl. auch Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 343 u. 379. 1876.

Da nämlich nach der Hypothese unendlich viele Punkte des Systems in ein und derselben Ebene liegen sollen, und da nach jenem Satze das System nur aus einer endlichen Anzahl (höchstens 24) ineinandergestellter Raumgitter besteht, so müssen unendlich viele der auf jener Ebene liegenden Punkte einem und demselben von diesen Raumgittern angehören.

Um sich zu überzeugen, dass letzteres möglich ist, d. h. dass es in einem Raumgitter wirklich Ebenen gibt, die mit unendlich vielen Punkten besetzt sind, muss man etwas näher auf die Beschaffenheit der Raumgitter eingehen, was im Interesse des Folgenden auch ausserdem geboten ist.

Wenn eine Schaar unendlich vieler paralleler äquidistanter Ebenen von zwei analogen Schaaren (jedoch im allgemeinen anderen Abstandes) geschnitten wird, so entstehen unendlich viele, parallel neben- und aufeinandergeschichtete kongruente Parallelepipeda; ihre Eckpunkte, d. h. die Gesammtheit aller Schnittpunkte jener Ebenenschaaren bilden einen parallelepipedischen Punkthaufen oder ein sog. Raumgitter. Die Kanten des einzelnen Grundparallelepipeds mögen a , b , c heissen. Es ist unmittelbar einleuchtend, dass, wenn man das Raumgitter um eine Strecke gleich und parallel einer solchen Kante verschiebt, es mit sich selbst wieder zur Deckung kommt, d. h. dass alle vorher besetzt gewesenen Punkte nachher wieder besetzt sind. Mit anderen Worten: Jede der drei Parallelverschiebungen, bezüglich parallel und gleich a , b , c ist eine Deckbewegung des Raumgitters. Offenbar sind auch μa , νb , πc Deckbewegungen des Raumgitters, sofern unter μ , ν , π irgend welche positive oder negative ganze Zahlen verstanden werden. Wenn man nun die drei Deckbewegungen μa , νb , πc nacheinander ausführt, so gelangt das Raumgitter in dieselbe Lage, in welche es auch durch eine einzige Verschiebung, nämlich parallel und gleich der Diagonale desjenigen Parallelepipeds, welches μa , νb , πc zu Kanten hat, gebracht wird. Also ist auch die Schiebung längs dieser Diagonale eine Deckbewegung des Raumgitters. Und weil endlich, je nach der Wahl der Werthe für μ , ν , π , die Verbindungslinie je zweier beliebigen Raumgitterpunkte als solche Dia-

gonale erhalten werden kann, so ist die Schiebung parallel und gleich der Verbindungslinie irgend zweier Punkte des Raumgitters eine Deckbewegung desselben. Sind also P_1 und P_2 irgend zwei Punkte des Raumgitters, und führt man die Schiebung, deren Grösse und Richtung $= \overline{P_1 P_2}$ ist, irgend wie oft nacheinander aus, so müssen sich alle Orte des Raumes, die vorher mit Gitterpunkten besetzt waren, immer wieder mit Gitterpunkten besetzt finden; daraus folgt, dass die durch $P_1 P_2$ gelegte Gerade mit unendlich vielen Gitterpunkten äquidistant besetzt ist. Eine solche Gerade soll eine Punktreihe heissen. — Ist ferner P_3 ein beliebiger, ausserhalb dieser Geraden liegender Punkt des Raumgitters, so ist auch die Schiebung parallel und gleich $P_1 P_3$ eine Deckbewegung des Raumgitters. Denkt man auch diese unendlich oft ausgeführt, so wird dadurch die äquidistant besetzte unendliche Gerade $P_1 P_2$ in immer neue Lagen geführt. Alle Orte, in welche die Gitterpunkte dieser Geraden dabei nacheinander gelangen, müssen also ebenfalls zu den Punkten des Raumgitters gehören. Somit ist erkannt, dass jede durch irgend drei Punkte $P_1 P_2 P_3$ eines Raumgitters gelegte Ebene mit unendlich vielen Raumgitterpunkten besetzt ist. Dieselben bilden eine parallelogrammatisches Netz, dessen Maschen die Seitenlängen $\overline{P_1 P_2}$ und $\overline{P_1 P_3}$ haben. Daher soll eine durch drei Punkte eines Raumgitters gelegte Ebene eine Netzebene heissen. Wenn in dem Dreieck $P_1 P_2 P_3$ ausser den Eckpunkten noch weitere Raumgitterpunkte vorhanden sind, so trägt natürlich die Netzebene mehr Punkte als die eben abgeleiteten.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass nach unserer Hypothese nur Netzebenen als Krystallflächen auftreten können. und zwar das jede Netzebene eines einzelnen der ineinanderstehenden Raumgitter (deren Gesamtheit das ganze regelmässige Punktsystem bildet), als Krystallfläche möglich ist. Es bleibt noch nachzuweisen, dass sie auch das Rationalitätsgesetz erfüllt.

Wir beschäftigen uns im Folgenden zunächst immer nur mit einem einzigen der ineinanderstehenden Raumgitter. Die Richtungen der Schnitlinien der drei Ebenenschaaren,

welche zur Construction dieses Raumgitters dienen, sollen zu Coordinatenachsenrichtungen gewählt werden; sie stimmen überein mit den Richtungen der Kanten a, b, c des dem Raumgitter zu Grunde liegenden Parallelepipeds. Der Coordinatenanfangspunkt werde in einen beliebigen Punkt des Raumgitters gelegt. Die drei beliebigen Gitterpunkte $P_1 P_2 P_3$ haben die Coordinaten:

$$\begin{array}{llll} P_1 & x_1 = \mu_1 a & y_1 = \nu_1 b & z_1 = \pi_1 c \\ P_2 & x_2 = \mu_2 a & y_2 = \nu_2 b & z_2 = \pi_2 c \\ P_3 & x_3 = \mu_3 a & y_3 = \nu_3 b & z_3 = \pi_3 c \end{array}$$

Hier sind alle Coëfficienten μ, ν, π positive oder negative ganze Zahlen oder zum Theil auch wohl $= 0$. Nennt man nun diejenigen Stücke, welche die durch jene drei Punkte gelegte Ebene auf den Axen abschneidet, A, B, C , so hat diese Ebene die Gleichung:

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1.$$

Setzt man hier für x, y, z nacheinander die Coordinaten der drei Punkte P_1, P_2, P_3 ein, so erhält man drei Bestimmungsgleichungen für die Grössen A, B, C . Durch Auflösung derselben findet man:

$$A = \frac{r}{m} \cdot a \quad B = \frac{r}{n} \cdot b \quad C = \frac{r}{p} \cdot c,$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\begin{aligned} m &= \pi_1 (\nu_3 - \nu_2) + \pi_2 (\nu_1 - \nu_3) + \pi_3 (\nu_2 - \nu_1) \\ n &= \mu_1 (\pi_3 - \pi_2) + \mu_2 (\pi_1 - \pi_3) + \mu_3 (\pi_2 - \pi_1) \\ p &= \nu_1 (\mu_3 - \mu_2) + \nu_2 (\mu_1 - \mu_3) + \nu_3 (\mu_2 - \mu_1) \\ r &= \pi_1 (\mu_2 \nu_3 - \mu_3 \nu_2) + \pi_2 (\mu_3 \nu_1 - \mu_1 \nu_3) + \pi_3 (\mu_1 \nu_2 - \mu_2 \nu_1). \end{aligned}$$

Weil alle μ, ν, π ganze Zahlen sind, so gilt dasselbe von m, n, p, r . Eine Ebene, deren Axenabschnitte den r -ten Theil der vorigen Abschnitte betragen, ist der eben betrachteten Netzebene parallel; ihre Gleichung lautet:

$$\frac{x}{\frac{1}{m} a} + \frac{y}{\frac{1}{n} b} + \frac{z}{\frac{1}{p} c} = 1.$$

Die Axenabschnitte der parallel mit sich verschobenen Netzebene zeigen sich also als aliquote Theile der charakteristischen Grundlängen oder Parameter a, b, c .

Hiermit ist gezeigt, dass eine Netzebene eines der ineinanderstehenden Raumgitter das Rationalitätsgesetz erfüllt, d. h. ganzzahlige Indices hat, sofern als Axen die Kanten eines Grundparallelepipedes dieses Raumgitters gewählt werden.

Es erübrigt noch, das Rationalitätsgesetz ohne diese Beschränkung als allgemein gültig nachzuweisen. Da dasselbe von beliebigen möglichen Kantenrichtungen handelt, so sind zunächst letztere aufzusuchen. Der Schnitt je zweier Krystallflächen ist eine mögliche Krystallkante. Nun ist jede Netzebene eine mit der Hypothese verträgliche mögliche Krystallfläche; folglich ist der Schnitt je zweier Netzebenen des einen in's Auge gefassten Raumgitters eine mögliche Krystallkante. Nun soll bewiesen werden, dass in einem Raumgitter die Richtungen sämtlicher Schnittlinien von Netzebenen (d. h. sämtlicher möglichen Krystallkanten) identisch sind mit den Richtungen sämtlicher Punktreihen des Gitters.

Es kommt nur die Richtung, nicht die absolute Lage der betreffenden Geraden in Betracht, weil ja auch die Krystallflächen nur durch ihre Stellung, nicht durch ihre absolute Lage, charakterisirt sind. Man lege also zwei Ebenen durch den Coordinatenanfangspunkt, bezüglich parallel zweien Netzebenen des Raumgitters. Bezogen auf das so eben angewandte Coordinatensystem haben sie die Gleichungen:

$$\frac{x}{\frac{1}{m}a} + \frac{y}{\frac{1}{n}b} + \frac{z}{\frac{1}{p}c} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{x}{\frac{1}{m'}a} + \frac{y}{\frac{1}{n'}b} + \frac{z}{\frac{1}{p'}c} = 0.$$

wo m, n, p, m', n', p' ganze Zahlen sind, wie eben bewiesen. Für die Schnittlinie gelten beide Gleichungen zugleich. Bestimmt man also x/z und y/z aus beiden, so erhält man für die durch jene beiden Netzebenen bestimmte Krystallkantenrichtung folgende Gleichung:

$$x:y:z = M.a:N.b:P.c,$$

wo zur Abkürzung:

$$M = np' - n'p \quad N = pm' - p'm \quad P = mn' - m'n$$

gesetzt ist. Hier sind MNP also wieder ganze Zahlen. Dann sind aber Ma, Nb, Pc die Coordination eines Punktes

des Raumgitters; folglich liegt letzterer auf der durch den Anfangspunkt gelegten Kantenrichtung. Der Anfangspunkt selber ist auch ein Raumgitterpunkt. Also ist jene Krystallkante gerichtet wie die Verbindungslinie zweier Gitterpunkte, d. h. nach dem Früheren (vergl. p. 494) wie eine Punktreihe des Gitters. Schliesslich ist es auch leicht einzusehen, dass jede Punktreihe des Gitters eine mögliche Krystallkantenrichtung darstellt. Denn jede Punktreihe ist der Schnitt von Netzebenen, da jede Ebene, die durch die Punktreihe und einen anderen Gitterpunkt gelegt ist, eine Netzebene ist. Hiermit ist die obige Behauptung bewiesen.

Nach diesen Vorbereitungen ist es leicht, das Rationalitätsgesetz in allgemeinste Fassung, zunächst für das einzelne in's Auge gefasste Raumgitter, zu beweisen. Für dieses lautet es so:

Von irgend drei Punktreihen eines Raumgitters, die von einem Gitterpunkt ausgehen, schneidet eine beliebige Netzebene des Gitters, falls sie parallel mit sich passend verschoben wird, Stücke ab, welche aliquote Theile von drei für jene Punktreihen charakteristischen Grundlängen sind.

Zum Beweise verbindet man, unter Beibehaltung des bisherigen Coordinatensystems, den Anfangspunkt mit einem beliebigen Punkt des Raumgitters, dessen Coordinaten = Ma , Nb , Pc seien, und dessen Abstand vom Anfangspunkt = λ sei. Man darf, unbeschadet der Allgemeinheit der Betrachtung, jenen Punkt so wählen, dass die Strecke λ keinen andern Raumgitterpunkt trägt. Die durch diesen Punkt und den Anfangspunkt bestimmte Gerade ist eine Punktreihe des Gitters, also eine mögliche Kantenrichtung. Ihre Gleichung ist:

$$x:y:z = Ma:Nb:Pc,$$

wo M , N , P ganze Zahlen sind. Eine beliebige Netzebene desselben Gitters hat, wenn man sie parallel mit sich passend verschiebt, zur Gleichung:

$$\frac{x}{\frac{1}{m}a} + \frac{y}{\frac{1}{n}b} + \frac{z}{\frac{1}{p}c} = 1,$$

wo m, n, p ganze Zahlen sind. Diese Ebene schneidet von der Punktreihe eine gewisse Länge L ab, die jetzt bestimmt werden soll. Bezeichnet man mit X, Y, Z die Coordinaten des Endpunktes von L , so ist:

$$X:Y:Z:L = Ma:Nb:Pc:\lambda$$

$$\text{oder: } \frac{X}{a} = \frac{L}{\lambda} \cdot M, \quad \frac{Y}{b} = \frac{L}{\lambda} \cdot N, \quad \frac{Z}{c} = \frac{L}{\lambda} \cdot P.$$

XYZ sind aber die Coordinaten eines Punktes jener Netzebene; also müssen sie der Gleichung derselben genügen. Dadurch ergibt sich:

$$L = \frac{\lambda}{Mm + Nn + Pp},$$

oder wenn der Nenner mit h gezeichnet wird:

$$L = \frac{1}{h} \lambda.$$

Weil hier der Nenner eine ganze Zahl ist, so stellt sich also das durch die beliebige, passend verschobene Netzebene von der beliebigen Punktreihe desselben Gitters abgeschnittene Stück L als aliquoter Theil der Länge λ heraus, und diese Länge ist eine für diese Punktreihe charakteristische Grundlänge. Denn eine andere passend verschobene Netzebene desselben Gitters würde ein Stück abschneiden, welches ein anderer aliquoter Theil derselben Länge λ ist. — Von einer zweiten durch den Anfangspunkt gehenden Punktreihe desselben Gitters schneidet die erste, wie vorhin verschobene Netzebene ein Stück:

$$L' = \frac{\lambda'}{M'm + N'n + P'p} = \frac{1}{h'} \cdot \lambda'$$

ab; und von einer dritten solchen Punktreihe ein Stück:

$$L'' = \frac{\lambda''}{M''m + N''n + P''p} = \frac{1}{h''} \cdot \lambda''.$$

Weil h' und h'' ebenfalls ganze Zahlen sind, und weil λ' und λ'' für diese beiden anderen Punktreihen charakteristische Längen sind, so ist hiermit der oben ausgesprochene Satz bewiesen.

Wählt man also diese drei Punktreihen zu neuen Coordinatenachsen, so wird die Gleichung jener parallel mit sich verschobenen Netzebene in dem neuen Coordinatensystem:

$$\frac{\xi}{L} + \frac{\eta}{L'} + \frac{\zeta}{L''} = 1 \quad \text{oder:} \quad \frac{\xi}{\frac{1}{h} \lambda} + \frac{\eta}{\frac{1}{h'} \lambda'} + \frac{\zeta}{\frac{1}{h''} \lambda''} = 1.$$

Jede andere parallel mit sich passend verschobene Netzebene desselben Gitters hat in diesem Coordinatensystem eine Gleichung, in welcher dieselben Grössen $\lambda, \lambda', \lambda''$ vorkommen, während für h, h', h'' im allgemeinen andere ganze Zahlen eintreten.

Das bisher gewonnene Gesamtresultat ist folgendes:

Soll eine durch ein unendliches regelmässiges Punktsystem gelegte Ebene als Krystallfläche auftreten können, so muss sie unendlich viele Punkte eines und desselben der ineinanderstehenden Raumgitter tragen, also eine Netzebene desselben sein. Eine solche erfüllt in der That das allgemeine Rationalitätsgesetz, sofern man als Axen irgend drei Punktreihen dieses Raumgitters wählt.

Es bleibt nun noch übrig, die Betrachtung von dem einen bisher allein ins Auge gefassten Theilgitter auf das ganze unendliche Punktsystem auszudehnen. Dieses geschieht durch die einfache Bemerkung, dass es überhaupt keine Krystallflächen gibt, welche andere Stellungen hätten als die Netzebenen des einen bisher betrachteten Raumgitters.

Um dies einzusehen, hat man nur zu beachten, dass sämmtliche Theilgitter eines unendlichen regelmässigen Punktsystems parallel ineinander stehen. Dies ist am Schluss des im Eingang erwähnten Satzes 52 der „Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur“ p. 178 so ausgesprochen: „Die Deckschiebungen des Systems sind identisch mit denen des zu Grunde liegenden Raumgitters.“

[Umetwägen Missverständnissen vorzubeugen, ist folgende Bemerkung nicht überflüssig. Wenn auch die (von den Schwerpunkten der Krystallelemente gebildeten) Theilgitter parallel ineinander stehen, so gilt dies doch keineswegs von den Krystallelementen selbst. Von diesen stehen vielmehr immer nur je diejenigen untereinander parallel, deren Centra ein Theilgitter bilden. Weil nun die Theilgitter sich austauschen, wenn man die für das ganze System charakteristi-

schen Deckschraubungen oder -drehungen ausführt, so ist ersichtlich, dass solche Krystallelemente, welche verschiedenen Theilgittern zugehören, gegeneinander gedrehte Lage haben müssen.]

Jede Netzebene eines zweiten oder dritten Theilgitters ist also parallel zu einer Netzebene des zuerst betrachteten; und weil als Krystallflächen nur Netzebenen der Theilgitter auftreten können, so sind durch die Netzebenen des einen Theilgitters alle überhaupt möglichen Stellungen von Krystallflächen gegeben, und folglich auch durch die Punktreihen des einen Theilgitters alle überhaupt möglichen Kantenrichtungen des Krystalls. Für alle diese Netzebenen und Punktreihen des einen Theilgitters ist aber das Rationalitätsgesetz als gültig erwiesen. Folglich gilt es nun ganz allgemein; es zeigt sich als eine nothwendige Folge aus der allgemeinen Theorie der Krystallstruktur, wenn dieselbe mit der in der vorliegenden Abhandlung eingeführten Hypothese über die Natur der Krystallflächen verknüpft wird.

Aus der mitgetheilten Ableitung des Rationalitätsgesetzes geht besonders deutlich hervor, dass die neue Theorie der Krystallstruktur nur eine Erweiterung und Verallgemeinerung der Bravais'schen Theorie ist, derzufolge alle Krystalle nur einfache Raumgitterstruktur haben sollten. Die Ableitung des Rationalitätsgesetzes aus der neuen Theorie fusst vollständig auf der Ableitung desselben aus der Bravais'schen.

Karlsruhe, April 1882.

**IX. Ueber die molecular-kinetischen Gesetze der Verdampfungswärme und der specifischen Wärme der Körper in verschiedenen Aggregatformen;
von Dr. Arwed Walter.**

(Vorgetragen auf der 54. Vers. Deutsch. Naturf. am 19. Sept. 1881.)

Herrn van der Waals gebührt das hohe Verdienst, zur Continuitätstheorie der Aggregatformen den Grund gelegt zu haben. Die von ihm selbst bemerkten und nicht

bemerkten schwer wiegenden Mängel dieser seiner Theorie durch Aufstellung von neuen strenger bestätigten Grundgesetzen zu heben: dies wird man als die im Nachfolgenden vom Verfasser gelöste Aufgabe erkennen können.

Die Unvollkommenheiten, von denen die in der berühmten Schrift¹⁾ des Herrn van der Waals heute vorliegenden theoretischen Formulierungen auf keine Weise befreit werden können, bestehen hauptsächlich darin, dass es dem holländischen Gelehrten schlechterdings unmöglich sein dürfte, von der Verdampfungswärme der Flüssigkeiten und von der Verschiedenheit, welche die Wärmecapazität eines und desselben Körpers je nach seiner Aggregatform aufweist, eine solche Rechenschaft zu geben, dass die That-sachen in einfachster Weise sich erklären liessen.

In einem vor drei Jahren veröffentlichten Aufsatz²⁾ habe ich unmittelbar nach meiner ersten Kenntnissnahme von der holländischen Dissertation³⁾ die Gesetze der Veränderlichkeit der spec. Wärme aus dem van der Waals'schen Grundgesetze herzuleiten versucht; die Unmöglichkeit, das eben angedeutete Problem auf der Grundlage der ursprünglichen van der Waals'schen Conceptionen auch nur annähernd zu lösen, ist der am schwersten wiegende Einwand gewesen, der sich gegen die Richtigkeit des van der Waals'schen Grundgesetzes mir seither ergeben hat.

Art. I. Grundgesetz des Druckes.

Ich stelle den Satz auf:

Die Verallgemeinerung des idealen Gasgesetzes oder die für Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten gültige Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur ist gegeben durch:

1) Die Continuität des gasförm. u. flüss. Zustandes. Von Prof. Dr. van der Waals; übersetzt von Dr. F. Roth. Leipzig 1881.

2) Ueber das Gesetz von van der Waals. Progr. d. k. Lyc. in Colmar i. E. 1878. Nr. 410.

3) Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistof toestand. Leiden. Sijthoff 1873.

$$(1) \quad (p + f) v e^{-\frac{\beta}{v}} = \frac{2}{3} T,$$

$$(1_a) \quad \text{wo:} \quad T = k \cdot t \quad k = \frac{2}{3} h$$

$$(1_b) \quad \text{und:} \quad f = \frac{\partial H}{\partial v}.$$

Hierin bedeutet H die potentielle innere Energie des Körpers im Zustande eines Gases (oberhalb seiner kritischen Temperatur), eines verdünnten oder gesättigten Dampfes (unterhalb seiner kritischen Temperatur) oder einer Flüssigkeit unter beliebigen Druckverhältnissen. T ist die mittlere kinetische Energie der Translation der Körpermoleculé, t die absolute Temperatur, welche für das Experiment zum Maasse der Bewegungsenergie T mittelst eines constanten Coëfficienten k dient. Die Constante des idealen Gasgesetzes, welches aus (1) durch die Annahmen $f = 0, \beta = 0$ sich ergibt, ist mit h bezeichnet.

Durch β ist eine Temperaturfunction bezeichnet, deren Einführung durch folgendes zum theoretischen Beweise unseres Gesetzes (1) dienendes Raisonnement begründet werden soll.

Bei allen Betrachtungen über die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstösse der Moleculé hat man bisher nur solchen Verhältnissen Rechnung getragen, welche sich auf die zu bestimmter Zeit vorhandene Anordnung der Moleculé eines Gases und die Verschiedenheit der Bewegungsrichtungen und der absoluten Geschwindigkeiten fortschreitender Bewegung beziehen. Stillschweigend hat man in der Gastheorie die Annahme gemacht, dass dasjenige zu gegebener Zeit an gegebenem Orte befindliche Molecül, auf welches eine nach den soeben in Erinnerung gebrachten Wahrscheinlichkeitsgesetzen bestimmbare Anzahl anderer Moleculé zum „Stosse“ losgeht, sich auch gerade in der Verfassung als Massensystem befinde, dass jene Bewegungsänderungen eintreten müssen, die wir in dem Terminus „Stoss“ zusammenfassen.

Diese versteckte und, wie ich meine, in der Natur der Sache keineswegs begründete Annahme wollen wir aufgeben

und Williamson's tiefsinnige Idee¹⁾ in analytische Form zu setzen suchen.

Vorbedingung dafür, dass ein Stoss eintrete, ist die Eigenschaft der „Undurchdringlichkeit“, die wir einem Molecül in einem bestimmten sofort zu definirendem Sinne belegen; von dieser Eigenschaft aber müssen wir voraussetzen, dass wir sie auf irgend eine Weise mittelst einer Zahl und einer Raumgrösse messen können, ehe wir an ihre Definition gehen. Wir sagen: Ein Molecül von der Masse m würde die Undurchdringlichkeit von der festen Grösse b besitzen, wenn es unter allen Umständen, wo, wann, wie auch das Zusammentreffen mit anderen Molecülen erfolgen könne, den (einfach zusammenhängenden) Raum b für diese Molecüle absperrt, sodass kein Bestandtheil derselben für eine beliebig kleine Zeitdauer in ihn eindringen kann, wie gross auch die Geschwindigkeit von m und die Geschwindigkeiten seiner Bestandtheile beschaffen seien. Mit Rücksicht auf die soeben angedeuteten Möglichkeiten von Einzelereignissen, deren Zusammentreffen jederzeit in desselben Weise als wirklich vorauszusetzen wir kein Recht besitzen, müssen wir unsere Definition durch eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung verallgemeinern und auf die Mittelwerthe ausdehnen, die für endliche Zeitstrecken und wägbare Massen gelten. Wir sagen deshalb: Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit β dafür, dass das eine Molecül, dessen augenblicklicher Massenmittelpunkt sich während eines Zeitelementes mit der Geschwindigkeit c bewegt, sich gerade in einem solchen Zustande der Anordnung seiner Bestandtheile befindet, dass die herankommenden Molecüle diejenigen Bewegungsänderungen erfahren, die wir uns, nach Analogie der Vorgänge an wahrnehmbaren Massen, durch einen „Stoss“ verursacht denken. Dieser einem gerade vorhandenen Molecül für die Dauer eines Zeitelementes zugehörige Wahr-

1) Vgl. Clausius, Abhandl. 2. 1867. p. 214—216: Mech. Wärmeth. 2. 1879. p. 167—168. Kekulé (Lehrb. der organ. Chem. 1. p. 402 bis 407) erklärt (1861) Williamson's Theorie der Aetherbildung für „einen der Grundpfeiler der jetzigen theoretischen Ansichten“ in der Chemie. p. 403.

scheinlichkeitsbruch β muss als ein Ausdruck gedacht werden, der demjenigen Raumtheile proportional ist, innerhalb dessen sich zu gegebener Zeit die Massen bewegen, die als Bestandtheile dieses Molecüls angesprochen werden; er muss zugleich als Function der Translationsgeschwindigkeit c gedacht werden, die dem Mittelpunkte des molecularen Massensystemes zukommt.

In dieser Auffassung von der Undurchdringlichkeit eines Molecüls werden wir weiter sagen müssen: Es besteht die Wahrscheinlichkeit $(1 - \beta)$ dafür, dass die herankommenden Molecüle das eine gerade betrachtete Molecül m „durchdringen“, wobei dieser Ausdruck, mit Gewissheit gesetzt, wie wir unsere affirmativen Behauptungen aufzustellen pflegen, den Sinn haben soll, dass die augenblickliche Beschaffenheit gerade dieses Molecüls m die herankommenden nicht hindert, ihre Bewegungen bis zu anderen Molecülen oder bis zu den Wänden des einschliessenden Gefässes fortzusetzen.

Die Wahrscheinlichkeitsbrüche $1 - \beta_1, 1 - \beta_2, \dots, 1 - \beta_n$, die wir in derselben Weise für alle einzelnen Molecüle m_1, m_2, \dots, m_n einer Schaar von n Molecülen in der Raumeinheit zuerst für einen bestimmten Zeitpunkt gebildet und dann durch ihre zeitlichen Mittelwerthe ersetzt denken wollen, sind alle von einander unabhängig, wenn wir von der Voraussetzung¹⁾ ausgehen, dass keine beschleunigenden Kräfte in dem Aggregate der Molecüle wirken, mögen diese als Gas oder Flüssigkeit angeordnet sein. Man wird zugeben, dass, wenn wir die Ausübung eines messbaren Druckes als der Summe der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Gefässwände ausgeübten Stossmomente als ein zusammengesetztes Ereigniss betrachten, für welches die Wahrschein-

1) Diese Voraussetzung, dass also, in anderen Worten, die Geschwindigkeiten der Molecüle eines Gases, Dampfes oder einer Flüssigkeit keinem durch ein System von Differentialgleichungen vorgeschriebenen Gesetze über die von Zeitpunkt zu Zeitpunkt und von Raumpunkt zu Raumpunkt erfolgende Fortsetzung ihrer Werthereihen unterworfen sind, wird im Princip gemacht für alle unsere thermodynamischen Untersuchungen, welche Gleichgewichtszustände betreffen.

lichkeit seines Zustandekommens auszuwerthen ist, dieses Ereigniss nach den hier geäußerten Vorstellungen nicht auf mehrere verschiedene Arten eintreffen kann, sondern sich aus einer grossen Anzahl von theils auf einander folgenden, theils neben einander bestehenden Einzelereignissen auf eine und nur eine Weise zusammensetzt, dass wir die Wahrscheinlichkeit des Gesamttereignisses, d. i. die Pressung der Einheit der Gefässwand bei Berücksichtigung der Undurchdringlichkeit der Molecüle, durch das Produkt der einfachen Wahrscheinlichkeiten dieser Einzelereignisse zu bestimmen haben.

Dabei werden wir diese einfachen Wahrscheinlichkeiten $1 - \beta_1, 1 - \beta_2, \dots, 1 - \beta_n$ uns als Verhältnisse zu denken haben, indem wir alle Fälle, die dem Fortbestehen eines gerade vorhandenen Molecüls nicht günstig sind, mit der Anzahl aller Fälle zu vergleichen haben, in denen ein Molecül als geschlossenes Massensystem bestehen und nicht bestehen kann.

Wir kommen also zu dem Schlusse:

Das Product:

$$(1 - \beta_1)(1 - \beta_2) \dots (1 - \beta_n)$$

wird die Wahrscheinlichkeit ermessen, die dafür besteht, dass die Bewegungsvorgänge in einer in der Raumeinheit eingeschlossenen Schaar von n zusammengesetzten Molecülen sich so gestalten, als ob alle Molecüle sich gegenseitig durchdringen möchten, d. i. als ob die Wände des Gefässes allein getroffen würden und einen messbaren Druck erleiden müssten.

Alle Möglichkeiten der Auflösung eines Molecüls, der Neubildung eines solchen, des gegenseitigen Durcheinanderhindurchgehens, des zeitweiligen Nebeneinanderbestehens oder Zusammenfallens, des Austausches der Bestandtheile sind in dieser Conception einbegriffen, wenn wir in dem vorstehenden Producte die Anzahl der Factoren und zugleich die einzelnen Beträge derselben abgeändert denken.

Man darf, wenn die Anzahl n der in der Raumeinheit vorhandenen Molecüle einige Millionen übersteigt, das vor-

stehende Product unbedenklich als $e^{-\beta}$ betrachten, wo e die Basis der natürlichen Logarithmen und β die von der Temperatur allein abhängige Summe der mittleren Werthe der oben in ihrer Vereinzelung gedachten Grössen $\beta_1, \beta_2 \dots$ vorstellt, vorausgesetzt, dass unter einander gleichartige Molecüle vorhanden sind. Denkt man sich aber die Masseneinheit (1 g), gegliedert in Molecüle, im Raume v gegeben, so werden wir hiervon den Antheil

$$v' = v \cdot e^{-\frac{\beta}{v}}$$

zu fingiren haben, wenn wir die weitere Betrachtung in der Hypothese durchführen wollen, dass die für die Masseneinheit durch die Grösse β gemessene Undurchdringlichkeit der Molecüle nicht in der Weise zur Geltung kommt, dass der Bewegungsraum v durch die „Ausgedehntheit“ der Molecüle, wie man zu sagen pflegt, beschränkt ist. Durch dieselbe Schlussweise, wie sie D. Bernoulli, Joule, Clausius, O. E. Meyer in verschiedenen Graden der Allgemeinheit entwickelt haben, gelangt man nun leicht zu dem Schlusse¹⁾,

1) Ich hoffe, dass es mir gelungen ist, nur solche Vorstellungen in die mathematische Betrachtung einzuführen, von deren Ursprung und Berechtigung entweder hier ausdrücklich Rechenschaft gegeben ist, oder von denen der Leser sich selbst aus der Mechanik und aus der Gastheorie die Rechenschaft entwickeln kann; ich meine zugleich, dass die gemachten Auseinandersetzungen die richtige Gestaltung der Hypothese sind, durch welche ihr erster Urheber, der berühmte englische Chemiker, sich nach meiner Ansicht ein grosses Verdienst um die Anbahnung einer genaueren Erkenntniss vom Wesen der chemischen und physikalischen Erscheinungen erworben hat. Wir wollen, im Gefühle der Nothwendigkeit der Einführung einer neuen Hypothese über die moleculare Constitution der Materie, uns bemühen, einen Mittelweg zwischen Dalton's starrer Atomistik und W. Thomson's Wirbelhypothese (bezüglich der Atome) einzuschlagen und sofort versuchen, unsere möglichst concret gehaltenen Vorstellungen in Gleichungen auszuprägen, welche die Prüfung ihres Berechtigungsgrades mittelst der Erfahrung zulassen. Auf diesem Wege wollen wir weiter versuchen, aus den erfahrungsmässig festgestellten Erscheinungen Rückschlüsse zu machen auf die Gesetze der Gliederung der Theile dessen, was wir „Materie“ nennen, und von dem wir nichts wissen, als dass es im Raume unabhängig von der Zeit vorhanden, messbar, unzerstörbar und Träger einer letzten Realität, der Bewegungsenergie, ist.

dass der äussere messbare Druck p' , den die im Besitze der translatorischen Bewegungsenergie T befindliche Masseneinheit auf die Einheit der Bewegungsfläche ihres Bewegungsraumes v ausübt, durch den Ausdruck

$$(5) \quad p' = \frac{2}{3} \frac{T}{v} = \frac{2}{3} \frac{T}{v} e^{\frac{\beta}{v}}$$

dargestellt sein müsste, wenn, um den üblichen Ausdruck zu gebrauchen, keine „Cohäsion“ unter den Molekeln vorhanden wäre.

Ist aber eine im Sinne des äusseren Druckes p an der Begrenzungsfläche wirkende, aus anderer Quelle entspringende Druckkraft vorhanden, welche, in denselben Einheiten wie p gemessen, die Grösse f besitzt, so würde man offenbar die unter (1) angegebene Gleichung haben müssen.

Indem ich an dieser Stelle jede eingehende Erörterung über den Ursprung und den mathematischen Ausdruck der eben unter der Benennung f eingeführten Druckkraft, für welche die Ausdrücke „Cohäsionsdruck“ oder „innerer Druck“ in Gebrauch gekommen sind, so lange abweise, bis von der durch diese Kraft geleisteten Arbeit und ihrem mathematischen Ausdruck die Rede sein wird, betrachte ich wenigstens die eine Frage als erledigt, wie die Ausgedehntheit oder die Undurchdringlichkeit der Moleküle bei dem Entwurfe eines allgemein gültigen Compressionsgesetzes in zutreffenderer Weise zu berücksichtigen sein möchte, als es von Hrn. van der Waals nach meiner Ansicht geschehen ist.

Nehmen wir die Formel

$$(2_a) \quad \left(p + \frac{0,00874}{v^2} \right) v \cdot e^{-\frac{\beta}{v}} = 1,00646 (1 + 0,00371 \cdot \beta)$$

für Kohlensäure an und suchen aus den älteren Angaben von Andrews²⁾ in genau derselben Weise unsere Grösse β zu bestimmen, wie es von Hrn. van der Waals p. 81 der deutschen oder pag. 77 der holländischen Schrift für seine Grösse b versucht ist, so erhalten wir für dieselbe Zahlenwerthe, welche durch ihre unleugbar vorhandene Ueber-

1) Andrews, Phil. Trans. for 1869. p. 575. Pogg. Ann. Ergbd. 5.

einstimmung die vorstehende Formel in dem fraglichen Punkte bestätigen.

Tabelle I. Werthe von β bei CO_2 nach (2_a) berechnet¹⁾

$\vartheta = 13,1^\circ$	$21,5^\circ$	$32,5^\circ$	$35,5^\circ$
Dampf	Dampf	Gas	Gas
0,002 655	0,002 612	0,002 788	0,002 958
2 579	—	3 058	2 784
2 642	—	3 104	3 068
—	—	3 113	2 851
Gem. v. Flüss. u. Dampf	desgl.	3 157	2 817
—	—	3 167	3 027
Flüssigkeit	desgl.	3 120	3 091
0,003 012	0,003 128	0,003 096	3 165
2 986	3 011	—	3 132
2 987	0,002 988	—	3 129
2 962	—	—	3 041
0,002 950	—	—	0,003 027
Grenzen der Werthe von b nach v. d. Waals			
0,00242	0,00241	0,00251	0,00250
1565	1719	190	1798

Rechnungen, die ich mit den neueren Angaben von Andrews, ferner mit den Versuchsergebnissen von Janssen, Amagat, Ansdell und F. Roth²⁾ bezüglich der Körper CO_2 , NH_3 , N_2O , CH_4 und C_2H_4 angestellt habe, ergaben mir gleich günstige Resultate³⁾, die gelegentlich mitgetheilt

1) Wenn Hr. van der Waals die numerischen Werthe, welche er auf Grund der Andrews'schen Versuche nach seiner Grundformel als Werthe von $v - b$ betrachten musste, jetzt dem Ausdrucke $v \cdot e^{-\beta: v}$ zuweisen wollte, so würde er genau die von mir gegebenen Werthe von β finden und damit über die Schwierigkeit hinweggehoben sein, die für die Weiterführung seiner Theorie aus dem Umstande erwächst, dass seine Grundformel, auf flüssige Kohlensäure (und andere Flüssigkeiten) angewendet, schlechterdings verwerfliche Resultate liefert.

2) Die auf unseren Gegenstand bezügliche Litteratur ist am vollständigsten von Hrn. F. Roth zusammengestellt worden. Wied. Ann. 11. p. 1. 1880.

3) Der Umstand, welcher am meisten zu Gunsten einer Formel wie (2_a) spricht, ist der, dass die nach ihr berechneten Werthe von β entschieden keine Zunahme mit wachsender Temperatur verrathen, weder bei Kohlensäure noch bei den übrigen untersuchten Gasen, resp. Dämpfen. Hr. Roth u. A. kommen bei ihren nach der Waals'schen Formel geführten Rechnungen stets auf diesen grossen Uebelstand hinaus.

werden können. Das Resultat derartiger Prüfungen scheint mir dahin ausgesprochen werden zu können, dass die Correction f des äusseren Druckes in der That bei Gasen sehr nahezu dem Quadrate des spec. Volumens umgekehrt proportional, ausserdem aber auch von der Temperatur abhängig zu denken ist.

Ein auffälliger Umstand hat sich bei der Berechnung der Grösse β herausgestellt; ihr Werth übertrifft den des spec. Volumens der Flüssigkeit. Die hieraus für die Vorstellung scheinbar entspringende Schwierigkeit wird sofort gehoben durch die Ueberlegung, dass die in β zusammengefassten, auf die einzelnen Molecüle bezüglichen Summanden den Clausius'schen Wirkungssphären genau entsprechen, welche das achtfache der sog. Molecularsphären betragen. Indessen ist die geringe und unsichere Kenntniss, welche wir über die Gestalt und die wirklichen Dimensionen der Molecüle besitzen, wohl geeignet, Anhaltspunkte zu gewähren für die Einbildung, aber nicht ausreichend zur Begründung bestimmterer Behauptungen.

Art. II. Die Bedingungsgleichungen des C. de la Tour'schen Zustandes.

Mit Scharfsinn und Originalität hat Hr. v. d. Waals auf p. 87—97 die Umstände theoretisch untersucht, die sich an den sog. kritischen Zustand der Flüssigkeiten knüpfen. Wenn jedoch für Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten die allgemeingültige Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur nicht gerade durch eine algebraische Gleichung, und zwar des dritten Grades ausgedrückt ist, so bleibt das theoretische Verfahren des Hrn. v. d. Waals unanwendbar oder liefert nicht diejenige Anzahl von Bestimmungsgleichungen, die aus physikalischen Gründen nothwendig und hinreichend ist. Meines Erachtens muss man, um die Bedingungsgleichungen des kritischen Zustandes aufstellen zu können, erst den Hülffsatz:

Die allgemein gültige Gleichung zwischen p , v , t ist immer auflösbar nach p , oder: Der Druck ist stets eine explicite Function des Volumens und der Temperatur,

ausreichend begründen. Angenommen, dass die Vorstellungen, die wir über die Entstehung der Spannkraft eines Gases oder Dampfes oder die Reaktionskraft einer comprimierten Flüssigkeit aus den Bewegungen der materiellen Theile hegen, das Wesen des Vorganges richtig ausdrücken, werden wir immer, wie auch die Bewegungen und die Zusammensetzung der Molecüle durch Zeit und Ort wechseln mögen, irgend einen aus Massen, Geschwindigkeiten und Raumgrössen construirten Ausdruck als den „Druck“ des Gases so zu definiren haben, dass das Object der Definition in derselben nicht vorkommt. Hiermit ist der obige Satz bewiesen. Darauf gestützt, sieht man nach geringer Ueberlegung, mit Rücksicht auf den erfahrungsmässig festgestellten Verlauf der Isothermen, die Richtigkeit des Satzes ein:

Die Bedingungsgleichungen des kritischen Zustandes sind in der Weise aufzustellen, dass man die nach dem Volumen vom Druck genommenen partiellen Derivirten erster und zweiter Ordnung mit 0 vergleicht und diese beiden Bedingungen mit der Definitionsgleichung des Druckes verbindet.

Wenden wir dieses Erkenntniss auf die Grundformel:

$$(3) \quad p = ht \frac{e^{\frac{\beta}{v}}}{v} - \frac{A}{v^2}$$

an, in welcher wir, dem Drange der Umstände zufolge, unter A eine vom Volumen unabhängige Grösse, die aber noch von der Temperatur abhängen kann, verstehen wollen, so ergibt sich aus den Werthen:

$$(4a) \quad \begin{cases} \frac{\partial p}{\partial v} = -ht \frac{e^{\frac{\beta}{v}}}{v^2} \left(1 + \frac{\beta}{v} \right) + 2 \frac{A}{v^3}, \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = ht \frac{e^{\frac{\beta}{v}}}{v^3} \left(2 + 4 \frac{\beta}{v} + \frac{\beta^2}{v^2} \right) - 6 \frac{A}{v^4}, \end{cases}$$

dass man für den kritischen Zustand haben würde:

$$(4b) \quad 2A = ht \cdot v \cdot e^{\frac{\beta}{v}} (1 + \nu), \quad 6A = ht \cdot v \cdot e^{\frac{\beta}{v}} (2 + 4\nu + \nu^2), \quad \nu = \frac{\beta}{v}.$$

Also: $v^2 + 4v + 2 = 3(1 + v)$ oder:¹⁾

$$(5) \quad v^2 + v = 1 \text{ und } v^* = \frac{1.5-1}{2}.$$

Indem wir die auf den kritischen Punkt bezüglichen Werthe durch einen Asterisk (*) auszeichnen, finden wir aus (4_b) weiter:

$$(6) \quad A^* = \frac{1}{2} h t^* \cdot v^* \cdot e^{v^*} (1 + v^*) \quad \text{und aus (3)}$$

$$(7) \quad p^* v^* = \frac{e^{v^*} (1 - v^*)}{2} \cdot h t^* = 0,354 \, 337 \cdot h t^*.$$

Hr. v. d. Waals findet p. 95 (p. 87) das Resultat:

$$p^* v^* = \frac{1}{3} h t^* = 0,375 \cdot h t^*.$$

Die Gl. (7) bestimmt das Verhältniss, in welchem die nach dem idealen Gasgesetze berechnete Dichte eines Stoffes im kritischen Punkte zu der wirklichen Dichte stehen soll.²⁾

Da es von Vortheil ist, die Constante A^* nicht durch die sehr schwer beobachtbare Grösse v^* , sondern durch die leichter zu ermittelnde Grösse p^* auszudrücken, zieht man aus (6) und (7) den Werth:

$$(8_a) \quad A^* = \frac{1}{4} e^{v^*} (1 + v^*) \cdot e^{v^*} (1 - v^*) \frac{h^2 t^{*2}}{p^*},$$

wonach diese Constante für alle diejenigen Körper berechnet werden kann, deren kritischer Druck und deren kritische Temperatur mit einiger Sicherheit gemessen ist. Theoretisch interessanter ist jedoch der Werth:

$$(8_b) \quad A^* = \frac{1 + v^*}{1 - v^*} p^* v^{*2};$$

1) Erinnert man sich der bekannten höchst einfachen Ausdrücke, welche Clausius und Maxwell für die mittlere Weglänge der Gas-moleculé gefunden haben, so ist, wenn man unsere Grösse β , wie die analoge Grösse b des Waals'schen Gesetzes als ein Vielfaches der Molecularsphäre betrachten darf, das Verhältniss v ein Vielfaches des Verhältnisses des Moleculardurchmessers zur mittleren Weglänge. Alsdann lässt sich die Bedingung (5) in einer Weise interpretiren, die auf die unter dem Namen des „goldenen Schnittes“ bekannte Streckentheilung zurückgeht.

2) Es lässt sich aus den Angaben von C. de la Tour über die Dichtigkeit des Aethers und des Schwefelkohlenstoffes im kritischen Punkte nicht mit Sicherheit entscheiden, ob unser Verhältnisswerth 0,354... den Vorzug vor dem Waals'schen Werthe 0,375 verdient.

denn er gestattet, wenn wir in der Grundformel (3) die Grösse A überhaupt als Constante betrachten dürfen, dieselbe umzusetzen in:

$$\frac{p}{p^*} = \frac{2}{1-\nu^*} \frac{t}{t^*} \frac{v^*}{v} e^{\nu-\nu^*} - \frac{1+\nu^*}{1-\nu^*} \left(\frac{v^*}{v}\right)^2.$$

Messen wir die Veränderlichen p , t , v durch die kritischen constanten Werthe, indem wir setzen:

$$(9) \quad \frac{p}{p^*} = \pi, \quad \frac{t}{t^*} = \tau, \quad \frac{v}{v^*} = v,$$

so ergibt sich zwischen diesen Grössen die Beziehung:

$$(10) \quad \pi = \frac{2e^{\nu-\nu^*}}{1-\nu^*} \cdot \frac{\tau}{v} - \frac{1+\nu^*}{1-\nu^*} \left(\frac{1}{v}\right)^2,$$

worin $\nu = \beta:v$ gesetzt ist, und ν^* die in (5) bestimmte irrationale Zahl bedeutet. Diese Gleichung würde, wenn man sie, ungeachtet der zu ihrer Herleitung benutzten Annahmen, für allgemein gültig halten wollte, ein physikalisches Gesetz von ausserordentlicher Wichtigkeit aussprechen, nämlich:

Für alle Körper existirt dieselbe Beziehung zwischen den durch ihre kritischen Werthe gemessenen Werthen von Druck, Temperatur, Volumen und dem Verhältniss des Moleculardurchmessers zur mittleren Weglänge. Hr. v. d. Waals gebührt das Verdienst, einen einfacheren Satz zuerst ausgesprochen zu haben, in welchem auf das zuletzt genannte Verhältniss keine Rücksicht genommen ist. Derselbe ist enthalten in der (in meinen Bezeichnungen geschriebenen Gleichung¹⁾:

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8\tau$$

Ohne dass ich nöthig hätte, die durch den Satz von Maxwell-Clausius gelieferte Gleichung herbeizuziehen, durch welche erst die Bedingung mathematisch eingeführt wird, dass Dampf und Flüssigkeit, beide im gesättigten Zustande, nebeneinander

1) V. d. Waals. Onderzoek. omtrent de overeenst. eigenschappen der norm. verzad. Damp- en Vloeistofflijnen. Joh. Müller, Amsterdam, 1880. p. 3. Form. (2). Natuurk. Verh. d. Koninkl. Acad. Deel 20. Roth's Uebers. Cap. 12. p. 128, Form. (2).

bestehen, darf ich als nothwendige Folgerung aus der Gl. (10) die Behauptung hinstellen:

dass die von Hrn. v. d. Waals zuerst aufgestellten Gesetze¹⁾

$$\pi = \varphi(\tau) \qquad v = \psi(\tau)$$

wo φ und ψ für alle Körper dieselben Functionen bedeuten würden, nur in der Nähe des kritischen Punktes, wo nahezu $v = v^$, gelten können, dass dagegen allgemein gültige Gesetze von der Form:*

$$(11) \qquad \pi = \varphi(\tau, v) \qquad v = \psi(\tau, v)$$

für den gesättigten Zustand eines Dampfes oder einer Flüssigkeit bestehen würden, wofern der Gl. (10) eine allgemeine Gültigkeit zugeschrieben werden dürfte.

Der erste Theil dieser Behauptung ist durch die theilweise mangelhafte Bestätigung, welche die von Hrn. v. d. Waals mit grosser Vorsicht und Zurückhaltung ausgesprochenen Gesetze in der Erfahrung gefunden haben, schon erhärtet; es genüge, auf die Grösse v als auf die hier neu eintretende Grösse hingewiesen zu haben.

Art. III. Gesetz über die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten.

Das in (1) formulirte Grundgesetz des Druckes, also:

$$p + f = \frac{3}{2} T \frac{\frac{\beta}{v}}{v}$$

gestattet, sofort ein anderes Gesetz aufzustellen, welches die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten von der Temperatur, bei welcher die Aenderung der Aggregatform eintritt, und von den beiden Dichtigkeitszuständen, in welchen der Körper bei ungeänderter Temperatur bestehen kann, abhängig macht.

In der That, welchen Ursprung man auch immer dem „Cohäsionsdrucke“ f zuschreiben möge, immer wird diese Grösse als die partielle nach dem Volumen genommene Derivirte der potentiellen Energie des Körpers zu betrachten sein, sodass durch das nach v genommene Integral von f die Arbeit gemessen wird, welche gegen diese Druckkraft ge-

1) V. d. Waals l. c. § 4, 5, 7, 8, 9. Roth's Uebers. Cap. 12, p. 128 bis 138.

leistet ist. Bezeichnen wir die spec. Volumina des Körpers bei der absoluten Temperatur t mit ω_1 , resp. ω_2 , je nachdem er sich im Zustande einer gesättigten Flüssigkeit oder eines gesättigten Dampfes befindet, nennen wir die innere potentielle Energie derselben zwei Zustände Π_1 , resp. Π_2 , so wird man haben:

$$(12) \quad \Pi_2 - \Pi_1 = \int_{\omega_1}^{\omega_2} f \cdot dv.$$

Hierbei ist die Summation der elementaren Arbeitsgrößen in der Weise vorgenommen zu denken, dass die Masseneinheit des Stoffes ohne Aenderung des Werthes der mittleren kinetischen Energie der Translation der Molecüle aus dem Bewegungsraume ω_1 in den grösseren Bewegungsraum ω_2 übertritt, indem sie dabei alle zwischen den genannten Grenzen denkbaren Räume in homogenem Zustande einnimmt.

Als Aenderung der inneren potentiellen Energie haben wir in diesem Falle die „innere Verdampfungswärme“ ϱ aufzufassen, von der man sagt, dass sie denjenigen Theil der gesammten Verdampfungswärme ausmacht, welcher zur Ueberwindung der inneren Anziehungskräfte der Flüssigkeitsmolecüle verbraucht wird; also ist:

$$\varrho = \Pi_2 - \Pi_1.$$

Bezeichnen wir durch P die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei der absoluten Temperatur t , so ist nach dem äusserst wichtigen Satze¹⁾ von Maxwell und Clausius:

$$(13) \quad P(\omega_2 - \omega_1) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} p \cdot dv,$$

wobei das Integral über die bei constantem t nur von v abhängende Grösse p in derselben Weise wie vorher zu nehmen ist. Dieser Ausdruck gibt die „äussere Werkwärme der Verdampfung“, welche in die potentielle Energie der Umgebung eintritt. Wir finden also für die gesammte Werkwärme der Verdampfung, die mit r bezeichnet sei, den Werth:

1) Maxwell, Nature 1875; Clausius, Wied. Ann. 9. p. 357. 1878; (52. Vers. deutsch. Naturf. 19. Sept. 1879).

$$(14) \quad r = \frac{2}{3} T \cdot \int_{\omega_1}^{\omega_2} e^{\frac{\beta}{v}} \frac{dv}{v}.$$

Die Ausführung dieses Integrales ist in der Weise vorzunehmen, dass wir die Temperaturfunction β als einen constanten Parameter betrachten. Damit sind wir auf eine in der Analysis berühmte Transcendente, den Integrallogarithmus, geführt. Man hat:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} e^{\frac{\beta}{v}} \frac{dv}{v} = \log \frac{\omega_2}{\omega_1} - \left\{ \frac{\beta}{\omega_1} + \frac{1}{2!2} \frac{\beta^2}{\omega_1^2} + \frac{1}{3!3} \frac{\beta^3}{\omega_1^3} + \dots \right\},$$

wobei der natürliche Logarithmus und das eine Differenz andeutende Sarrus'sche Substitutionszeichen gebraucht ist. Bedienen wir uns der Abkürzungen:

$$v = \frac{\beta}{\omega}, \quad v_1 = \frac{\beta}{\omega_1}, \quad v_2 = \frac{\beta}{\omega_2}$$

und der üblichen Bezeichnung für den Integrallogarithmus:

$$(14_a) \quad \text{Lie}^* = C + \log v + \frac{v}{1} + \frac{v^2}{2!2} + \frac{v^3}{3!3} + \dots$$

wobei für unseren Fall die Euler'sche Constante C auch weggelassen werden kann, so ergibt sich aus (14):

$$(15) \quad r = \frac{2}{3} T (\text{Lie}^{*v_2} - \text{Lie}^{*v_1}).$$

Von dieser Gleichung behaupte ich, dass sie ein unbedingt sicheres und allgemein gültiges physikalisches Gesetz von höchster Wichtigkeit ausspricht. Implicite enthält unsere letzte Deduction die beiden Sätze:

dass die zum Temperaturmaass dienende kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle in den beiden Aggregatzuständen genau dieselbe ist; und

dass ebenso die „Undurchdringlichkeitsgrösse“ β , welche wahrscheinlich als ein Vielfaches der Summe der wirklichen Molecularvolumina zu denken ist, für beide Aggregatformen dieselbe ist.

Kaum nöthig ist zu bemerken, dass nach unserem Gesetze die Verdampfungswärme im kritischen Temperaturpunkte ver-

schwindet, wenn hier, wie dies erfahrungsmässig feststeht, der Unterschied der spec. Volumina verschwunden ist.

Es sei mir gestattet, hier an den von Hrn. Clausius aufgestellten Satz zu erinnern: *dass die mechanische Arbeit, welche von der Wärme bei einer bestimmten Temperatur während einer Aenderung der Anordnung der Bestandtheile eines Körpers geleistet wird, sowohl der absoluten Temperatur, als der stattfindenden Aenderung der „Disgregation“ proportional ist.* Durch diesen Satz ist von der Disgregation eines Körpers eine bündige Definition gegeben.

Wenn nun unser Gesetz (15), abgesehen von seiner theoretischen Begründung, in der Erfahrung sich durch seine Consequenzen bestätigt findet, so dürften wir behaupten: dass jetzt die Natur der analytischen Function erkannt sei, welche die Disgregation und überhaupt die mechanischen Arbeitsleistungen bei den Zustandsänderungen der Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten auszudrücken geeignet ist. Es ist der Integrallogarithmus, eine wohl in der analytischen Mechanik¹⁾, aber in der Thermodynamik und überhaupt in der mathematischen Physik noch nicht gebrauchte Transcendente, durch welche sich die Disgregation z einer im Bewegungsraume ω vorhandenen gesättigten Flüssigkeit oder eines gesättigten Dampfes in der Form:

$$(16) \quad z = \text{const.} - h \cdot \text{Lie}^{\beta},$$

darstellt, wobei β , als Temperaturfunction, sich auf die chemische Natur der Substanz bezieht. Es gelingt, den absoluten Werth dieser Undurchdringlichkeitsgrösse in seiner Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, wenn ausser der Verdampfungswärme r und den Bewegungsräumen ω_1 und ω_2 der gesättigten Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes auch die Constante k in der Beziehung:

$$(17) \quad r = \frac{3}{2} k t \left(\log \frac{\omega_2}{\omega_1} + N_2 - N_1 \right),$$

1) Soldner, Théorie et Tables d'une nouv. fonct. transc. p. 34. Munie 1809.

wo:
$$N = \nu + \frac{\nu^2}{2!2} + \frac{\nu^3}{3!3} + \frac{\nu^4}{4!4} + \dots; \quad \nu = \frac{\beta}{\omega},$$

ermittelt ist. Ich begnüge mich an dieser Stelle mit der Verwerthung der bezüglich des Wassers vorhandenen bekannten Versuchsergebnisse. Um für die Masseneinheit Wasser die kinetische Energie der Translation und ihr Verhältniss k zur absoluten Temperatur bestimmen zu können, müssen wir annehmen: *dass zwischen flüssigem Wasser, gesättigtem Wasserdampf und der Luft als der thermometrischen Substanz dann und nur dann Temperaturgleichgewicht besteht, wenn die mittlere kinetische Energie der Translation für die den Moleculargewichten proportionalen Mengen dieser Körper dieselbe ist.*

Aus der Wärmecapacität c_p bei constantem Drucke, dem Verhältniss α der beiden specifischen Wärmen und dem Moleculargewichte M lassen sich nach einer bekannten Formel von Clausius für Stickstoff und atm. Luft, für welche beiden Gase die Messungen am gelungensten sein dürften, die beiden Producte $M.k$ und, ihrem Mittelwerthe entsprechend, die Constante k für Wasser bestimmen. Man hat:

	c_p	α	M	$M.k$	k
für Luft	0,23751	1,405	28,8	2,95763	—
„ N_2	0,24380	„	28,02	2,95374	—
„ OH_2	—	—	—	2,95568	0,16457.

Wir nehmen also für Wasser:

(18)
$$h = \frac{2}{3}k = 0,10971.$$

Auf den numerischen, hier in Wärmemaass ausgedrückten Werth dieser Constante kommt so viel an, dass man sorgfältig die mechanische Bedeutung der eben gebrauchten Hypothese erwägen muss. Zur anderweitigen Berechnung von h hätten wir in der Annahme, dass der gesättigte oder überhitzte Wasserdampf bei niederen Temperaturen dem idealen Gasgesetze $p\nu = \text{const.} \cdot t$ gehorche, die Constante dieses Gesetzes durch das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit dividiren müssen. Ich gebe obiger Zahl den Vorzug.

Die folgende Tabelle ist, was die Grösse ν_1 anlangt, mittelst einer auf sechs Decimalen genauen Tafel berechnet worden, die ich mir, zur grösseren Bequemlichkeit numeri-

scher Rechnungen, für den Integrallogarithmus nach dem Vorbilde der von Bretschneider¹⁾ gegebenen Tafel, mit grösserer Ausführlichkeit hergestellt habe.

Tabelle II. für OH_2 (1 kg).

$\vartheta^\circ\text{C}$	r Cal.	ω_1 l	ω_2 l	$\log \frac{\omega_2}{\omega_1}$	$N_1 - N_2$	ν_1 l	β l	$\beta \cdot \sqrt[3]{t}$
0	606,50	1,00012	210661	12,25799	7,94000	2,9498	2,9497	19,152
20	592,59	1,00173	58721	10,97890	7,41210	2,8627	2,8676	19,061
40	578,65	1,00767	19645	9,87799	6,93470	2,7748	2,7961	19,000
60	564,66	1,01698	7654,1	8,92629	6,46970	2,6916	2,7373	18,987
80	550,62	1,02901	3379,0	8,09708	6,09190	2,6101	2,6858	18,994
100	536,43	1,04315	1650,64	7,36677	5,71850	2,5306	2,6397	19,013
120	522,17	1,0599	876,26	6,71748	5,37420	2,4532	2,6001	19,056
140	507,74	1,0794	498,78	6,13576	5,05660	2,3779	2,5667	19,125
160	493,15	1,1016	301,20	5,61100	4,76200	2,3045	2,5386	19,215
180	478,16	1,1265	191,22	5,13434	4,48900	2,2321	2,5144	19,321

Ich glaube, die Ausgangspunkte und die einzelnen Ergebnisse der Rechnung deshalb mit genügender Ausführlichkeit mittheilen zu müssen, weil sich bezüglich der Grösse β ein Endresultat von äusserster Wahrscheinlichkeit ergibt, das mit vielen auf anderen Gebieten der Molecularphysik beobachteten Erscheinungen im vollkommenen Einklang sich befindet.

Die Undurchdringlichkeitsgrösse ist für Wasser in der That eine mit wachsender Temperatur abnehmende Function derselben; und zwar darf sie sehr angenähert als umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus der absoluten Temperatur betrachtet werden.

Bekanntlich hat man aus der Zunahme des Reibungscoëfficienten mit wachsender Temperatur den Schluss ziehen müssen, dass die Molecüle unter diesen Umständen eine mehr und mehr sich verstärkende Dehnung erfahren, oder dass ihre „Wirkungssphäre“ sich verkleinert. Darf man nun unsere Grösse β als ein Vielfaches der „Molecularsphäre“ betrachten, so würde aus dem obigen approximativen und empirischen Gesetze zu schliessen sein, dass die Querschnitte dieser Sphären umgekehrt proportional mit $\sqrt[3]{t^2}$ variiren. Dies

1) Bretschneider, Zeitschr. f. Math. u. Phys. Jahrg. 6. p. 127 ff.

angenommen, würde der Temperaturexponent μ im Reibungscoefficienten η , also in:

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^\mu,$$

durch:

$$(19) \quad \mu = \frac{1}{2} + \frac{2}{3} = 0,722,$$

gegeben sein. Dies ist aber, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, genau der durch die Versuche für die einfachen Gase festgestellte Exponent. Ich begnüge mich, bezüglich dieser Frage auf einen anderen Aufsatz¹⁾ zu verweisen.

Art. IV. Die Gesetze der Wärmecapacität gesättigter Flüssigkeiten und Dämpfe.

Eine der brennendsten Fragen der mechanischen Wärmetheorie ist unstreitig das meines Wissens bis heute ungelöste Problem: *Die mechanischen Ursachen klar zu stellen, vermöge deren derselbe Körper in verschiedenen Aggregatformen bei genau denselben unendlich kleinen Zustandsänderungen verschiedene Wärmemengen aufnimmt.*

Unser Grundgesetz über die Verdampfungswärme gestattet uns, diese Dunkelheit zum allergrössten Theile zu beseitigen.

Bezeichnen wir die Entropie des Körpers durch w_1 , resp. w_2 , je nachdem er sich im gesättigten Flüssigkeits- oder Dampfzustande befindet, so hat man:

$$(20) \quad \frac{r}{t} = w_2 - w_1.$$

Dem Gesetze (15) zufolge muss nun die Entropie sowohl in der einen als in der anderen Aggregatform durch den Ausdruck:

$$(21) \quad w = \chi'(t) - h \cdot Li e^{\frac{p}{w}},$$

1) Theor. Best. der Gesetze, wonach bei vollkommenen Gasen die Molecularsphären, resp. Wirkungssphären, die Weglänge sowie die Coefficienten der inneren Reibung und Wärmeleitung von der Temperatur abhängen. Beil. zu dem Jahresb. der Realschule zu Tarnowitz. 1880. Progr. Nr. 186.

gegeben sein, wobei der Unterschied der Entropie der einen von derjenigen der anderen Aggregatform nicht durch die ihnen beiden gemeinsame Derivirte einer vorläufig unbekannten Temperaturfunction $\chi(t)$, sondern allein durch die Verschiedenheit der spec. Volumina ω_1 und ω_2 begründet wird. Indem wir mit γ_1 , resp. γ_2 die Wärmecapacität der gesättigten Flüssigkeit resp. des gesättigten Dampfes bezeichnen und diese Grössen durch:

$$(22) \quad \gamma = t \frac{d\omega}{dt},$$

gemeinsam definiren, erschliessen wir aus (21) für dieselben den gemeinsamen Ausdruck:

$$(23) \quad \gamma = t \cdot \chi''(t) - h \cdot e^{\frac{\beta}{\omega}} \left(\frac{d \log \beta}{d \log t} - \frac{d \log \omega}{d \log t} \right).$$

Um den Sinn, in welchem wir dieses Grundgesetz der spec. Wärme für die Aggregatform z. B. der gesättigten Dämpfe auffassen, genau zu erläutern, denken wir uns die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes vom Drucke P bei der absoluten Temperatur t von der Berührung mit seiner Flüssigkeit abgesperrt, dann die Temperatur auf $t + dt$ und demnächst den Druck auf $P + dP$ erhöht, wobei der Differentialquotient dP/dt durch die bekannte Carnot-Clausius'sche Gleichung bestimmt ist. Bei dieser Zustandsänderung nimmt der Dampf zur Temperaturerhöhung die Wärmemenge:

$$(23_a) \quad t \cdot \chi''(t) \cdot dt,$$

auf. Gleichzeitig wird zur Dehnung seiner Molecüle innerhalb derselben die wesentlich positive Wärmemenge:

$$(23_b) \quad -h \cdot e^{\frac{\beta}{\omega_2}} \frac{d \log \beta}{d \log t} dt,$$

verbraucht und dem Vorrathe an potentieller Energie im Innern der Molecüle zugefügt. Hiernach befindet sich der Dampf nicht im gesättigten Zustande, wohl aber unendlich nahe an demselben. Demnächst tritt bei der zur Wiederherstellung des gesättigten Zustandes erforderlichen unendlich geringen Compression des Dampfes die wesentlich negative Wärmemenge:

$$(23_e) \quad h \cdot e^{\frac{\beta}{\omega_2}} \frac{d \log \omega_2}{d \log t} dt,$$

in ihn ein, d. h. der absolute Betrag dieser Wärmemenge wird durch innere Arbeit zwischen den Molecülen her-
vorgebracht.

Durch diese Erklärung scheint mir der von Rankine und Hrn. Clausius entdeckte Umstand, dass die spec. Wärme des gesättigten Dampfes von Wasser (und von anderen Flüssigkeiten) negative Werthe haben könne, dem Gedankengange entsprechend aufgeheilt zu sein, den der letztere¹⁾ angedeutet hat.

Die spec. Wärme einer unter dem stetig wachsenden Drucke ihres Dampfes erwärmten Flüssigkeit wird in derselben Weise in drei Antheile zu zergliedern sein, von denen der dritte zu (23_e) analoge Theil positiv, wie die beiden anderen, ist, so lange das Flüssigkeitsvolumen mit wachsender Temperatur sich vergrößert.

Man ersieht, dass die quantitative Verschiedenheit der demselben Gesetze:

$$\gamma = t \cdot \chi''(t) - h \cdot e^{\frac{\beta}{\omega}} \frac{d \log \nu}{d \log t}; \quad \nu = \frac{\beta}{\omega},$$

für beide Aggregatformen gehorchenden Wärmecapacitäten durch das zweite Glied dieses Ausdruckes hervorgerufen wird. Es ist, der feineren Unterscheidung wegen, gut, die Grösse:

$$(24_a) \quad c = t \cdot \chi''(t),$$

als die „kinetische“ Wärmecapacität, dagegen die Grösse:

$$(24_b) \quad \Gamma = + h \cdot e^{\frac{\beta}{\omega}} \cdot D, \text{ wo } D = - \frac{d \log \nu}{d \log t},$$

als die „potentielle“ Wärmecapacität zu bezeichnen. Um die Richtigkeit dieser Definitionen zu prüfen, und um die nach unseren Gesetzen nothwendig sich ergebende Verschiedenheit der spec. Wärme je nach der Aggregatform in Zahlen festzustellen, habe ich im Anschlusse an die vorige Tabelle die folgende berechnet; sie bedarf nach den eben gemachten Festsetzungen keiner weiteren Definition der betrachteten Grössen.

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. p. 138. 1876.

Tabelle III. für OH_2 (1 kg).

$^{\circ}\text{C}$	e^{ν_1}	e^{ν_2}	D_1	D_2	Γ_1	$-\Gamma_2$	γ_1	$-\gamma_2$
0	19,102	1,000	0,3166	19,...	0,6635	2,2..	0,992	1,8..
20	17,507	—	0,3929	17,007	0,7546	1,866	1,083	1,587
40	16,035	—	0,4533	15,581	0,7974	1,709	1,126	1,380
60	14,755	—	0,5040	14,275	0,8159	1,566	1,145	1,237
80	13,600	—	0,5547	13,168	0,8276	1,446	1,156	1,117
100	12,561	1,001	0,6191	12,227	0,8532	1,343	1,182	1,014
120	11,623	1,003	0,7049	11,409	0,8989	1,255	1,227	0,926
140	10,773	1,005	0,7904	10,687	0,9342	1,178	1,263	0,849
160	10,019	1,008	0,8847	10,038	0,9724	1,110	1,301	0,781
180	9,318	1,012	0,9880	9,456	1,0100	1,051	1,339	0,722

Nehmen wir für einen Augenblick in der Voraussetzung, dass die der Rechnung zu Grunde gelegten experimentellen Bestimmungen über die Verdampfungswärme und die Spannkraft des Wasserdampfes und über das spec. Volumen des flüssigen Wassers genau seien, die vorstehenden Zahlenreihen als den richtigen Ausdruck der innersten mechanischen Zustände des Wassers an, so lassen sich, wie ich glaube, folgende Bemerkungen machen, welche die wesentlichen Gründe der Verschiedenheit der spec. Wärme je nach der Aggregatform enthüllen dürften.

Die „auffällig grosse spec. Wärme des flüssigen Wassers“¹⁾ hat vornehmlich in seiner bedeutenden potentiellen Wärmecapacität:

$$\Gamma_1 = h \cdot e^{\nu_1} \cdot D_1$$

ihren Grund. Diese Grösse erlangt ihre hohen Werthe erstens durch den Factor e^{ν_1} , in welchem der Einfluss des Verdichtungszustandes zur Geltung kommt, in dem die mit der Undurchdringlichkeitsgrösse β vermöge ihrer chemischen Natur ausgerüstete, aber in den Bewegungsraum ω_1 eingezwängte Masseneinheit sich befindet; zweitens durch den Factor:

$$D_1 = \frac{d \log \omega_1}{d \log t} - \frac{d \log \beta}{d \log t},$$

durch welchen die mechanischen Arbeitsleistungen der Vergrösserung des Bewegungsraumes und der Dehnung des molecularen Gefüges unter Ueberwindung von Druckkräften

1) Clausius, Mech. Wärmetheorie. 1. p. 37. 1876.

ihren Einfluss geltend machen. Beide Ursachen wirken mit veränderlicher, die erste mit abnehmender, die zweite mit zunehmender Stärke bei wachsender Temperatur so zusammen, dass in den meisten Fällen — etwa Quecksilber¹⁾ ausgenommen — die potentielle Wärmecapacität einer Flüssigkeit sich erhöhen wird, ohne dass jedoch das Gegentheil ausgeschlossen wäre.

Rechenschaft geben über die Grösse und die Veränderlichkeit der spec. Wärme des Wassers konnte man, nach dem Stande der Wärmetheorie, nur vom kleineren Theile, von demjenigen Antheile nämlich, welcher zur Verstärkung der Energie der Bewegung dient, sei es, dass diese die Massenmittelpunkte der Molecüle oder diejenigen ihrer als „Atome“ bezeichneten Bestandtheile ergriffen hat. Von der oben als die „kinetische“ Wärmecapacität bezeichneten Grösse (24_a) dürfen wir, wenn anders die kinetische Energie T der hin- und herfahrenden Molecüle als Temperaturmaass dienen und angenommen werden darf, dass die den übrigen vorhandenen Bewegungen innewohnende Energie zu jener ein festes Verhältniss bewahrt, füglich voraussetzen, dass sie eine *Constante* sei. Das Verhältniss k der Translationsenergie T zur absoluten Temperatur t bestimmten wir (Art. III.) zu $k = 0,16457$. Die aus Tab. III ersichtlichen Verhältnisse und theoretische Erwägungen über die intramecularen Bewegungen bestimmen mich zu der Hypothese: dass für Wasser die mittlere Energie der Atombewegungen gleich der mittleren Energie der molecularen Bewegungen gesetzt werden dürfe. Somit ergibt sich die „kinetische“ Wärmecapacität des Wassers:

$$(25) \quad c = 2k = 0,32914$$

und nach (24_a):

$$(26) \quad \chi'(t) = c \cdot \log t.$$

Fügen wir diesen Betrag (25) je zu der potentiellen Wärmecapacität Γ_1 und Γ_2 hinzu, so ergeben sich die Werthe von γ_1 und γ_2 , von denen der erstere, mit den directen Bestim-

1) Vielleicht ist hierdurch die bekannte von Hrn. Winkelmann (Pogg. Ann. 159. p. 152. 1876.) constatirte anfangs befremdliche Thatsache dem Verständniss näher gerückt.

mungen verglichen, kaum erhebliche, der letztere dagegen, mit den von Hrn. Clausius berechneten Zahlen¹⁾ verglichen, nicht unerhebliche Unterschiede aufweist, die indessen von dem aus Nothbehelf gebrauchten Differenzen-Quotienten $\Delta \log \omega_2 / \Delta \log t$ (Intervall = 10° C.) herrühren.

Ich entlehne einer von Hrn. Pfaundler gegebenen Zusammenstellung²⁾ der von verschiedenen Experimentatoren bestimmten Werthe der spec. Wärme des Wassers die Notiz, dass z. B.

die wahre spec. Wärme bei 100° C. (jene bei 0° C. = 1 gesetzt) ist:

nach Jamin und Amaury's Versuchen und Berechnung	1,1220
„ Marié Stamo's „ „ „	1,1255.

Im Vergleich gerade mit diesen Bestimmungen dürfte die von uns berechnete Zahl (1,182) gerade nicht als verfehlt zu erachten sein. Indem ich die Schätzung des Einflusses, den die immerhin fehlerhaften numerischen Data der Berechnung auf das Endergebniss haben mussten, der Kritik überlasse, will ich gestehen, dass mir trotz reiflichen Nachdenkens kein anderer Weg offenbar geworden ist, um die beobachtete spec. Wärme einer Flüssigkeit einfacher und strenger aus der Zergliederung ihres inneren mechanischen Gefüges herzuleiten und die Unterschiede besser zu begreifen, die in dieser Hinsicht zwischen den Aggregatformen eines und desselben Körpers bestehen müssen, als es hier an dem Beispiele des Wassers gezeigt ist.

Art. V. Die allgemeinen thermodynamischen Grundgesetze der Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten.

Es wird, der Allgemeingültigkeit des Gesetzes (1) zufolge, unbedingt erlaubt sein, für den allgemeinen Fall, wo der Zustand eines der genannten Körper von zwei unabhängigen Bestimmungsstücken, Temperatur und Volumen, abhängt, als Grundgesetz der Entropie, die für diesen Fall mit u bezeichnet sei, die Gleichung anzusehen:

1) Clausius, Mech. Wärmetheorie 1. p. 138. 1876.

2) Pfaundler, Wied. Ann. 8. p. 652. 1879.

$$(27) \quad u = c \cdot \log t - h \cdot Lie^{\frac{\beta}{v}},$$

wobei in den Werth der Entropie eine unbestimmte additive Constante eingerechnet zu denken ist. Von dieser Grösse ist derjenige Theil, welcher den Bewegungsraum v der Masseneinheit enthält, als Disgregation zu betrachten. Hieraus ergibt sich für isentropische Zustandsänderungen das Gesetz:

$$(28) \quad c \cdot \log \frac{t'}{t} = h \left(Lie^{\frac{\beta}{v'}} - Lie^{\frac{\beta}{v}} \right),$$

wo t, v und t', v' die Werthepaare von Temperatur und spec. Volumen am Anfang und am Ende der isentropischen Compression oder Expansion bedeuten, und β den zu t , β' den zu t' gehörigen Werth der Undurchdringlichkeitsgrösse vorstellt. Für ein ideales Gas würde in dem vorliegenden Falle gelten:

$$(28_a) \quad \frac{t'}{t} = \left(\frac{v}{v'} \right)^{\kappa-1},$$

wo κ das Verhältniss der beiden unveränderlichen Wärmecapacitäten darstellt. Es gelingt, durch Rechnung nachzuweisen, dass die Beziehung (28) das Verhalten der wirklichen Gase, die je nach ihrer chemischen Natur mit verschiedenen Undurchdringlichkeitsgrössen ausgerüstet sind, genau darstellt, wenn man, wie nöthig, das Verhältniss $c:h$ als constant betrachtet. Man ersieht sofort, ohne genaue Rechnung, dass Gl. (28) die beiden durch die Erfahrung längst bestätigten Folgerungen zulässt:

1) Die wirklichen Gase und die überhitzten Dämpfe werden in ihrem Verhalten bei isentropischen Zustandsänderungen infolge des geringen Einflusses, den die in dem Integrallogarithmus vorkommenden algebraischen Glieder bei geringen Verdichtungen haben, nicht bedeutend von den idealen Gasen abweichen, um so mehr jedoch bei starker Compression.

2) Die Flüssigkeiten werden bei plötzlichen Compressionen, die sehr angenähert ohne Wärmezufuhr oder -abfluss erfolgen, ihrer geringen Volu-

menänderungen wegen auch nur geringe Temperaturänderungen erfahren.

Die beiden Wärmecapacitäten sind, dem allgemeinen Ausdrucke der Entropie zufolge, durch die Formeln:

$$(29) \quad \begin{cases} C_v = c - h \cdot e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d \log \beta}{d \log t}, \\ C_p = c + h \cdot e^{\frac{\beta}{v}} \left\{ \left(\frac{d \log v}{d \log t} \right)_{dp=0} - \frac{d \log \beta}{d \log t} \right\} \end{cases}$$

als Functionen von Temperatur und Dichtigkeit definit. Solange die Grösse β nicht als Temperaturfunction aus mechanischen Principen (und thermochemischen Erfahrungen) bestimmt ist, lässt sich über die Abhängigkeit der Wärmecapacitäten von der Temperatur aus unseren theoretischen Formeln (29) nur der Schluss ziehen, dass sie mit wachsender Temperatur gerade so gut abnehmen wie zunehmen können. Für eine bestimmte Versuchstemperatur dagegen darf man bestimmt behaupten:

Die beiden spec. Wärmen eines Gases oder Dampfes nehmen ab mit abnehmender Dichtigkeit.

Für überhitzten Wasserdampf dürfen wir sehr ange-
nähert setzen:

$$\left(\frac{d \log v}{d \log t} \right)_{dp=0} = 1, \quad \frac{d \log \beta}{d \log t} = -\frac{1}{2}$$

und erhalten als Grenzwert von C_p bei hinlänglicher Expansion:

$$(29_a) \quad \lim C_p = c + \frac{1}{2}h = 0,3291 + 0,1463 = 0,4754,$$

was mit dem von Regnault festgestellten Mittelwerthe 0,475 auffällig genau zusammentrifft. Im allgemeinen ist die Differenz der spec. Wärmen:

$$(29_b) \quad C_p - C_v = h \cdot e^{\frac{\beta}{v}} \cdot \left(\frac{d \log v}{d \log t} \right)_{dp=0}$$

und nähert sich mit abnehmender Dichte und zunehmender Temperatur dem constanten Grenzwert h , was den Eintritt in den idealen Gaszustand anzeigt.

Alle diese Schlüsse sind im Einklang mit der Erfahrung oder mit den allgemein gehegten Vermuthungen der Physiker, durch welche sie die Lückenhaftigkeit der Beobachtungen ergänzen.

Man kennt, vermöge der beiden Grundprincipe der Thermodynamik, die in (29) definirte Grösse C_v als die partiell nach der Temperatur genommene Derivirte der Energie E der Masseneinheit eines Körpers. Aus diesem Grunde haben wir als Grundgesetz der Energie:

$$(30) \quad E = c \cdot t + H - h \cdot \int_{t_0}^t e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d \log \beta}{dt} dt,$$

wo man H als Function des Volumens allein betrachten könnte. In der Voraussetzung, dass kein Theil der Energie vom Volumen eines Körpers ganz allein abhängen könne, betrachten wir H als eine Constante, die mit der unteren festen Grenze t_0 des vorstehenden Integrales zusammenhängt, und definiren die innere potentielle Energie Π des Körpers durch:

$$(31) \quad \Pi = H - h \cdot \int_{t_0}^t e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d \log \beta}{dt} dt.$$

Wir definiren ferner, zum Abschluss unserer Betrachtungen, als „Molecularkraft“ oder „Cohäsionsdruck“ deren Derivirte:

$$(32) \quad f = \frac{h}{v^2} \cdot \int_{t_0}^t e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d \log \beta}{dt} dt.$$

Hiermit ist für die bisher räthselhafte Druckkraft f in unserem Grundgesetze (1), welche, unter Umständen, den äusseren unmittelbar messbaren Druck p unterstützt, in der That ein mathematischer Ausdruck gefunden, welcher den Messungen der Physiker in allen Beziehungen genügt, sowie er auch der verstandesmässigen Anforderung genügt, die Hypothese von der „specifischen Attraction der Materie“ in ihr Nichts zurückzuschleudern.

Der letzten Bestimmung zufolge dürfen wir als allgemein gültiges Gesetz, wonach der Druck eines Gases oder Dampfes oder einer Flüssigkeit von der Temperatur und dem spec. Volumen abhängt, die Gleichung betrachten:

$$(33) \quad p = h t \frac{e^{\frac{\beta}{v}}}{v} - \frac{h}{v^2} \cdot \int_{t_0}^t t e^{\frac{\beta}{v}} \frac{d\beta}{dt} dt.$$

Man übersieht sofort, wie ein Gas, das diesem Gesetze gehorchte, sich verhalten würde. Je nachdem die Versuchstemperatur t über oder unter dem festen, für das untersuchte Gas charakteristischen Temperaturpunkte t_0 gelegen ist, hat das in dem vorstehenden Ausdrucke enthaltene Integral, in dessen Gebiete der vorwärts genommene Differentialquotient $d\beta/dt$ stets negativ ist, einen negativen oder positiven Werth; es würde also, anders gesprochen, für jedes Gas eine bestimmte Temperatur t_0 geben, wo es, indem der Einfluss der Zersetzbarkeit seiner Molecüle ganz allein zur Geltung kommt, dem „normalen“ Gesetze:

$$(33_a) \quad p = h t_0 \cdot \frac{e^{\frac{\beta_0}{v}}}{v}$$

gehört.

Allein oberhalb dieser bestimmten Temperatur würde der Druck in stärkerem Maasse wachsen, als es nach diesem letzten Gesetze (33_a) der Fall sein müsste; unterhalb jener gewissen Temperatur würde der Druck des Gases in stärkerem Verhältniss abnehmen. Nach allen über die wirklichen Gase gemachten Erfahrungen verhalten dieselben sich genau so, wie es eben aus dem Gesetze (33) erschlossen ist.

Ergänzung und Fortsetzung dieser Untersuchungen will ich mir vorbehalten.

**X. Ueber die verschiedenen Maasssysteme zur
Messung electrischer und magnetischer Grössen;
von R. Clausius.**

(Aus den Verhandlungen des naturhist. Vereins der preuss. Rheinlande u. Westfalens. Bd. 39. 1882; vorgetr. in der Niederrhein. Ges. für Natur- u. Heilkunde am 6. März 1882; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Zur Messung electrischer und magnetischer Grössen werden bekanntlich zwei wesentlich verschiedene Maasssysteme angewandt, welche gewöhnlich das electrostatische und das electromagnetische Maasssystem genannt werden. Beide führen die Bestimmung der electrischen und magnetischen Grössen auf die Messung von Masse, Länge und Zeit zurück, aber in der Art der Zurückführung unterscheiden sie sich erheblicher voneinander, als es sonst bei verschiedenen Maasssystemen der Fall zu sein pflegt. Während bei den gewöhnlichen mechanischen Grössen, wie Geschwindigkeiten, Kräften und mechanischer Arbeit, die verschiedenen in Anwendung kommenden Maasssysteme sich nur dadurch voneinander unterscheiden, dass die sogenannten Fundamenteinheiten, nämlich die Einheiten von Masse, Länge und Zeit, verschiedene Werthe haben, sind in den beiden oben erwähnten, auf Electricität und Magnetismus bezüglichen Maasssystemen auch die Formeln, welche zur Bestimmung einer und derselben Grösse dienen, verschieden, indem sie die Fundamenteinheiten in verschiedenen Potenzen enthalten.

Die Ableitung dieser Formeln ist besonders vollständig und systematisch in dem schönen Werke von Clerk Maxwell¹⁾ ausgeführt, und bei dem grossen Ansehen, welches Maxwell mit Recht geniesst, hat es nicht fehlen können, dass seine Formeln nicht nur in England als durchweg richtig angenommen sind, sondern auch in den Werken anderer Nationen unverändert Aufnahme gefunden haben. Ich will in letzterer Beziehung nur das werthvolle Werk von Mascart und

1) Clerk Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism. Oxford 1873.

Joubert¹⁾, und die nützliche Schrift von Herwig²⁾ anführen.

Indessen glaube ich nachweisen zu können, dass Maxwell in seiner Entwicklung ein Versehen gemacht hat, wodurch mehrere seiner Formeln unrichtig geworden sind. Die Berichtigung dieses Versehens scheint mir gerade jetzt besonders nothwendig zu sein, da durch die vom Pariser Electriciker-Congresse über die electricischen Maasseinheiten gefassten Beschlüsse gegenwärtig die Aufmerksamkeit weiterer Kreise, als sonst, auf diesen Gegenstand gelenkt ist, und daher ein uncorrigirt bleibendes Versehen sich in schädlicher Weise verbreiten und festsetzen könnte. Auch bietet, wie es mir scheint, die Maxwell'sche Auseinandersetzung des Gegenstandes, welche nicht an einer Stelle seines Buches vereinigt ist, sondern in Theilen an verschiedenen Stellen Platz gefunden hat, dem Verständnisse einige Schwierigkeit dar. Ich glaube daher, dass eine zusammenhängende und möglichst einfache und übersichtliche Darstellung der Sache nicht unwillkommen sein wird.

§ 1. Fundamenteleinheiten und erste Hauptgleichung jedes Systems.

Als Fundamenteleinheiten werden, wie schon oben erwähnt, die Einheiten von Masse, Länge und Zeit angewandt. Nach Maxwell pflegt man diese Einheiten dadurch zu bezeichnen, dass man die Buchstaben, welche im Allgemeinen zur Darstellung jener drei Grössenarten dienen, in eckige Klammern schliesst. Die Einheit der Masse ist also $[M]$, die Einheit der Länge $[L]$ und die Einheit der Zeit $[T]$.

Hieraus ergeben sich sofort die Einheiten verschiedener anderer Grössen. Als Einheit der Geschwindigkeit gilt diejenige Geschwindigkeit, mit welcher in der Zeiteinheit eine Längeneinheit durchlaufen wird, und man hat daher zu ihrer Darstellung die Längeneinheit durch die Zeiteinheit zu

1) Mascart et Joubert, Leçons sur l'Electricité et le Magnétisme. Paris 1882.

2) Herwig, Physikalische Begriffe und absolute Maasse. Leipzig 1880.

dividiren und erhält die Formel $[LT^{-1}]$. Einheit der Kraft ist diejenige Kraft, welche der Einheit der Masse in der Einheit der Zeit die Einheit der Geschwindigkeit mittheilt, und die zu ihrer Darstellung dienende Formel wird daher erhalten, wenn man das Product aus der Masseneinheit und der Geschwindigkeitseinheit durch die Zeiteinheit dividirt, wodurch entsteht $[MLT^{-2}]$. Einheit der mechanischen Arbeit ist diejenige Arbeit, welche die Krafteinheit auf einem Wege leistet, der gleich der Längeneinheit ist, und man braucht also, um sie darzustellen, nur die Krafteinheit mit der Längeneinheit zu multipliciren, wodurch man erhält $[ML^2T^{-2}]$.

Was nun die Electricität anbetrifft, so müssen wir zu ihrer Messung, die von ihr ausgeübten Kräfte anwenden. Diese Kräfte sind aber von zwei wesentlich verschiedenen Arten, erstens die von der Bewegung unabhängigen Kräfte, welche die Electricitätsmengen immer auf einander ausüben, mögen sie in Ruhe oder in Bewegung sein, und zweitens die nur durch die Bewegung entstehenden Kräfte. Die ersteren werden die electrostatischen und die letzteren die electrodynamischen Kräfte genannt. Zu den electrodynamischen Kräften müssen wir auch die magnetischen Kräfte rechnen, wenn wir mit Ampère den Magnetismus aus kleinen im Innern des Magnets stattfindenden electrischen Strömen erklären. Von diesen beiden Kräften können wir nun die eine oder die andere zur Messung der Electricität anwenden, und daraus entstehen jene beiden Maasssysteme, von denen das erstere das electrostatische heisst, während das letztere, wie schon gesagt, gewöhnlich das electromagnetische genannt wird, aber rationeller das electrodynamische zu nennen ist. In solchen Fällen, wo es selbstverständlich ist, dass es sich um electrische Maasssysteme handelt, kann man auch zur Bequemlichkeit die Vorsilben „electro“ fortlassen und kurz vom statischen und dynamischen Maasssysteme sprechen.

Im electrostatischen Maasssysteme ist die wichtigste Einheit, welche allen anderen zur Grundlage dient, die Einheit der Electricitätsmenge. Diese wird durch folgende

Definition bestimmt. Einheit der Electricität ist diejenige Electricitätsmenge, welche auf eine gleiche Electricitätsmenge in der Einheit der Entfernung die Einheit der Kraft ausübt. Wir können daher die Einheit der Kraft einem Bruche gleich setzen, welcher das Quadrat der Electricitätseinheit zum Zähler und das Quadrat der Längeneinheit zum Nenner hat. Wir wollen dabei die Electricitätseinheit mit Maxwell dadurch bezeichnen, dass wir den Buchstaben e in eckige Klammern einschliessen, aber um auszudrücken, dass es sich um die statische Electricitätseinheit handelt, wollen wir das e noch mit dem Index s versehen, sodass das Zeichen die Form $[e_s]$ hat. Dann lautet die betreffende Gleichung:

$$\frac{[e_s^2]}{[L^2]} = [MLT^{-2}],$$

und hieraus ergibt sich:

$$(1) \quad [e_s] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}].$$

Im electrodynamischen Maasssysteme würde es nach dem oben Gesagten am nächsten liegen, diejenige Kraft, welche zwei bewegte Electricitätsmengen, ausser der statischen Kraft, infolge ihrer Bewegung noch auf einander ausüben, als Norm zu nehmen. Ueber diese Kraft herrschen aber noch Meinungsverschiedenheiten, die es unzweckmässig machen, sie zum Ausgangspunkte der Bestimmungen zu wählen. Dagegen können die von geschlossenen electrischen Strömen auf einander ausgeübten Kräfte als unzweifelhaft bekannt angesehen werden. Da ferner die kleinen nach Ampère im Innern eines Magnets anzunehmenden electrischen Ströme ebenfalls geschlossen sind, so hat man es beim Magnetismus mit Kräften derselben Art zu thun, und man kann daher auch die von zwei Magnetismusemengen auf einander ausgeübte Kraft als Normkraft wählen. Dieses letztere ist am bequemsten, weil die magnetischen Kräfte sich einfacher ausdrücken lassen, als die Kräfte zwischen grösseren geschlossenen Strömen. Man bestimmt demgemäss im electrodynamischen Maasssysteme die Einheit des Magnetismus, ganz entsprechend, wie im electrostatischen Maasssysteme

die Einheit der Electricität, durch folgende Definition. Einheit des Magnetismus ist diejenige Magnetismenmenge, welche auf eine gleiche Magnetismenmenge in der Einheit der Entfernung die Einheit der Kraft ausübt.

Zur mathematischen Darstellung bezeichnen wir wieder mit Maxwell die Einheit des Magnetismus durch ein in eckige Klammern geschlossenes m , setzen aber, um anzuzeigen, dass es sich um die dynamische Einheit handelt, ein d als Index hinzu, sodass das Zeichen die Form $[m_d]$ hat, und hiermit bilden wir die Gleichung:

$$\frac{[m_d^2]}{[I^2]} = [MLT^{-2}],$$

woraus sich ergibt:

$$(2) \quad [m_d] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}].$$

§ 2. Beziehung zwischen Electricität und Magnetismus.

Durch die Gleichungen (1) und (2) ist für das statische System die Einheit der Electricität und für das dynamische System die Einheit des Magnetismus bestimmt. Es fragt sich nun weiter, wie für das statische System die Einheit des Magnetismus und für das dynamische System die Einheit der Electricität zu bestimmen ist. Dazu dient der bekannte Satz von Ampère über die Ersetzung eines geschlossenen galvanischen Stromes durch zwei magnetische Flächen, welcher auch von Maxwell ganz allgemein und ohne Rücksicht auf irgend ein besonderes Maasssystem angenommen ist.¹⁾

Es möge der Einfachheit wegen die Stromcurve als eben und der Flächeninhalt der von ihr eingeschlossenen ebenen Figur als Flächeneinheit vorausgesetzt werden. Neben der diese Figur enthaltenden Ebene denke man sich nun in unendlich kleinem Abstände eine parallele Ebene gelegt, und auf dieser eine der ersten Figur congruente und ihr senkrecht gegenüber liegende Figur abgegrenzt. Diese beiden

1) Siehe Maxwell, Treatise on Electr. and Magnetism. 2. Part. III, Chap. III.

ebenen Figuren seien nun mit gleichen Mengen von Nord- und Südmagnetismus gleichmässig bedeckt, und zwar diejenige, welche man, wenn man sich mit dem Strome um die Figuren herumschwimmend denkt, zur linken Hand hat, mit Nordmagnetismus, und die andere mit Südmagnetismus. Die Grösse der Magnetismushmengen wird durch die Stärke des Stromes und den gegenseitigen Abstand der Ebenen bestimmt. Der letztere sei mit $\epsilon[L]$ bezeichnet, worin $[L]$, wie immer, die Längeneinheit und ϵ einen unendlich kleinen Zahlenwerth bedeutet. Wenn dann als Stromstärke eine Stromeinheit angenommen wird, so hat man jede der beiden Magnetismushmengen, abgesehen vom Vorzeichen, gleich einer Magnetismuseinheit dividirt durch ϵ zu setzen. Das so gebildete magnetische Flächenpaar kann den Strom in Bezug auf alle von ihm ausgeübten Kräfte ersetzen.

Um dieses mathematisch auszudrücken, hat man die Stromstärke mit dem umflossenen Flächenraume zu multipliciren, und die auf einer der Flächen befindliche Magnetismushmenge mit dem Abstände der Flächen zu multipliciren, und dann die beiden Producte einander gleich zu setzen. Nun ist die Stromstärke eine Stromeinheit, bei welcher in der Zeiteinheit eine Electricitätseinheit durch den Querschnitt fliesst, und welche daher durch $[eT^{-1}]$ dargestellt wird, und der umflossene Flächenraum ist eine Flächeneinheit, also $[L^2]$. Demnach ist das erste Product $[eL^2T^{-1}]$. Ferner ist die in Betracht kommende Magnetismushmenge $[m]/\epsilon$ und der Abstand der Flächen $\epsilon[L]$, sodass das zweite Product lautet: $m/\epsilon \cdot \epsilon[L]$ oder $[mL]$. Man hat also folgende Gleichung zu bilden:

$$[mL] = [eL^2T^{-1}],$$

woraus sich ergibt:

$$(3) \quad \frac{[m]}{[e]} = [LT^{-1}].$$

Diese Gleichung, welche nur ein Ausdruck der von Ampère festgesetzten Beziehung zwischen Magnetismus und electrischen Strömen ist, muss für jedes Maasssystem gelten, und wir können daher aus ihr zwei specielle, auf das statische

und das dynamische Maasssystem bezügliche Gleichungen bilden, nämlich:

$$(3_a) \quad \frac{[m_s]}{[e_s]} = [LT^{-1}]; \quad (3_b) \quad \frac{[m_d]}{[e_d]} = [LT^{-1}].$$

Wenn wir diese beiden Gleichungen mit den für $[e_s]$ und $[m_d]$ geltenden Gleichungen (1) und (2) in Verbindung bringen, so gelangen wir dadurch zu den Ausdrücken für $[m_s]$ und $[e_d]$. Aus (1) und (3_a) ergibt sich durch Multiplication, wobei sich $[e_s]$ aufhebt:

$$(4) \quad [m_s] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-2}],$$

und aus (2) und (3_b) ergibt sich durch Division, wobei sich $[m_d]$ aufhebt:

$$(5) \quad [e_d] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}].$$

§. 3. Abweichende Gleichungen von Maxwell.

Statt der im vorigen Paragraphen aus dem Ampère'schen Satze abgeleiteten und in Gleichung (3) ausgedrückten Beziehung zwischen Electricität und Magnetismus ist in den von Maxwell aufgestellten Gleichungen implicite eine andere Beziehung zwischen Electricität und Magnetismus ausgedrückt. Auf p. 240 des zweiten Bandes seines Buches finden sich nämlich unter (1) und (3) die Gleichungen:

$$[pC] = \frac{[L^2 M]}{[T^2]} \quad \text{und} \quad \frac{[e]}{[C]} = [T].$$

Hierin bedeutet $[e]$, wie bei uns, die Electricitätseinheit, und $[C]$ stellt die Stromeinheit dar. Unter $[p]$ ist die Einheit einer Grösse verstanden, welche er das electrokinetische Moment eines Stromes nennt, auf deren Bedeutung wir hier aber nicht einzugehen brauchen, da er selbst weiterhin $[p] = [m]$ setzt, und wir daher in der ersten der obigen Gleichungen $[p]$ durch $[m]$ ersetzen können. Wenn wir dann die beiden Gleichungen miteinander multipliciren, so erhalten wir die Gleichung:

$$(6) \quad [em] = [ML^2 T^{-1}].$$

Diese Gleichung soll nach Maxwell für jedes Maasssystem gültig sein, und sie spielt daher in seinen Ent-

wickelungen dieselbe Rolle, wie in den unserigen die Gleichung (3).

Die Art, wie Maxwell zu seiner Gleichung gelangt ist, beruht darauf, dass er die Kraft, welche ein Strom auf einen Magnetpol ausübt, in ähnlicher Weise in Rechnung gebracht hat, wie wir bei der Ableitung der Gleichungen (1) und (2) die zwischen zwei Electricitätseinheiten und die zwischen zwei Magnetismuseinheiten stattfindende Kraft in Rechnung gebracht haben. Nun ist aber die Kraft, welche ein Strom auf einen Magnetpol ausübt, eine electrodynamische, und daraus folgt, dass eine Gleichung, deren Ableitung sich auf diese Kraft stützt, nur in dem auf die electrodynamischen Kräfte gegründeten dynamischen Maasssysteme als gültig betrachtet werden darf, aber nicht im statischen Maasssysteme, welches auf die electrostatischen Kräfte gegründet ist.

In der That zeigt sich auch, dass die Maxwell'sche Gleichung (6) im dynamischen Maasssysteme zu demselben Resultate führt, wie unsere Gleichung (3), dagegen im statischen Maasssysteme ein anderes Resultat gibt. Setzen wir nämlich zunächst:

$$[e_a m_a] = [ML^2 T^{-1}]$$

und dividiren diese Gleichung durch (2), so kommt:

$$[e_a] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}],$$

welche Gleichung mit der oben unter (5) gegebenen Gleichung übereinstimmt. Setzen wir aber:

$$[e_s m_s] = [ML^2 T^{-1}]$$

und dividiren diese Gleichung durch (1), so erhalten wir:

$$(7) \quad [m_s] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}],$$

welche Gleichung von unserer Gleichung (4), zu der wir durch Anwendung der Gleichung (3) gelangt sind, verschieden ist.

Durch Maxwell's unrichtige Formel für die statische Magnetismuseinheit sind bei ihm erklärlicher Weise auch die Formeln anderer, von der Magnetismuseinheit abhängiger Einheiten im statischen Maasssysteme unrichtig geworden.

§ 4. Weitere Bestimmung von Einheiten.

Nachdem die Einheiten der Electricität und des Magnetismus in beiden Maasssystemen festgestellt sind, lassen sich nun auch für die anderen bei electrischen und magnetischen Betrachtungen vorkommenden Grössen die Einheiten leicht ableiten. Von diesen mögen hier nur die wichtigsten angeführt werden.

Die Einheit der Intensität eines Stromes ergibt sich sehr einfach daraus, dass unter Stromintensität die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt fließende Electricitätsmenge verstanden wird. Wir brauchen daher nur die Electricitätseinheit durch die Zeiteinheit zu dividiren und erhalten dadurch, wenn wir die Intensität mit i bezeichnen, folgende auf die beiden Maasssysteme bezügliche Gleichungen:

$$(8) \quad [i_s] = \frac{[e_s]}{[T]} = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}].$$

$$(9) \quad [i_d] = \frac{[e_d]}{[T]} = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}].$$

Die Einheit der electromotorischen Kraft bestimmt sich am einfachsten aus der allgemeingültigen Bedingung, dass das Product aus den Einheiten der electromotorischen Kraft, der Stromintensität und der Zeit, oder, was dasselbe ist, das Product aus den Einheiten der electromotorischen Kraft und der Electricitätsmenge gleich der Einheit der mechanischen Arbeit sein muss. Hieraus erhält man nämlich, wenn E die electromotorische Kraft bedeutet, die Gleichung:

$$(10) \quad [Ee] = [ML^2 T^{-2}],$$

und wenn man diese Gleichung in die Form:

$$[E] = \frac{[ML^2 T^{-2}]}{[e]}$$

bringt, und sie dann nach einander auf die beiden Maasssysteme anwendet, so gelangt man zu folgenden Gleichungen:

$$(11) \quad [E_s] = \frac{[ML^2 T^{-2}]}{[e_s]} = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}].$$

$$(12) \quad [E_d] = \frac{[ML^2 T^{-2}]}{[e_d]} = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}].$$

Die Einheit des Leitungswiderstandes wird definiert als Widerstand eines Leiters, in welchem die Einheit der electromotorischen Kraft einen Strom von der Einheit der Intensität erzeugt. Wir haben also, um die betreffende Formel abzuleiten, nur die Einheit der electromotorischen Kraft durch die Einheit der Stromintensität zu dividiren, und erhalten somit, wenn wir den Leitungswiderstand mit R bezeichnen:

$$(13) \quad [R_s] = \frac{[E_s]}{[i_s]} = [L^{-1} T],$$

$$(14) \quad [R_d] = \frac{[E_d]}{[i_d]} = [L T^{-1}].$$

Endlich möge noch die Capacität eines leitenden Körpers betrachtet werden, worunter die Electricitätsmenge zu verstehen ist, welche der Körper durch die Wirkung einer Einheit der electromotorischen Kraft aufnehmen kann. Da nach dieser Definition als Einheit der Capacität die Capacität eines solchen Körpers anzusehen ist, welchem die Einheit der electromotorischen Kraft eine Electricitätseinheit zuführen kann, so hat man, um die Formel für die Capacitätseinheit zu bilden, die Electricitätseinheit durch die Einheit der electromotorischen Kraft zu dividiren, und erhält daher, wenn man die Capacität mit C bezeichnet:

$$(15) \quad [C_s] = \frac{[e_s]}{[E_s]} = [L],$$

$$(16) \quad [C_d] = \frac{[e_d]}{[E_d]} = [L^{-1} T^2].$$

Der Uebersichtlichkeit wegen mögen die im Vorigen nach einander bestimmten Einheiten hier tabellarisch zusammengestellt werden.

Stat. Maass.	Dynam. Maass.
$[e_s] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}]$	$[e_d] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}]$
$[m_s] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}]$	$[m_d] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}]$
$[i_s] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}]$	$[i_d] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}]$
$[E_s] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}]$	$[E_d] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}]$
$[R_s] = [L^{-1} T]$	$[R_d] = [L T^{-1}]$
$[C_s] = [L]$	$[C_d] = [L^{-1} T^2]$

§ 5. Vergleichung der Einheiten beider Systeme.

Im Vorigen wurde bei der Festsetzung der statischen Einheiten das auf die electrostatische Kraft gegründete Maass, und bei der Festsetzung der dynamischen Einheiten das auf die electrodynamische Kraft gegründete Maass angewandt. Die so gebildeten Formeln können daher nur dazu dienen, die Beziehung, in welcher die Einheiten jedes Systemes unter sich stehen, auszudrücken, aber nicht dazu, eine Einheit des einen Systems mit der entsprechenden Einheit des anderen Systems ihrer Grösse nach zu vergleichen. Zu diesem letzteren Zwecke muss noch das Verhältniss zwischen der electrodynamischen und der electrostatischen Kraft in Betracht gezogen werden.

Im statischen Maasssysteme wird die Kraft zwischen zwei Electricitätsmengen einfach durch das Product der Electricitätsmengen dividirt durch das Quadrat der Entfernung ausgedrückt, die Kraft zwischen zwei Magnetismismengen dagegen hat im statischen Maasssysteme zum Ausdruck das Product der Magnetismismengen dividirt durch das Quadrat der Entfernung und noch multiplicirt mit einem constanten Factor k , welcher das Verhältniss zwischen der electrodynamischen und der electrostatischen Kraft bestimmt. Falls die betreffenden Electricitäts- und Magnetismismengen als Einheiten vorausgesetzt werden, lauten die Ausdrücke der beiden Kräfte $[e_s^2 L^{-2}]$ und $k [m_s^2 L^{-2}]$.

Um nun zunächst die Natur des Factors k näher kennen zu lernen, wollen wir in dem letzten Ausdrucke, gemäss (3_a), für $[m_s]$ das Product $[L T^{-1}] \cdot [e_s]$ setzen, wodurch er übergeht in $k [L^2 T^{-2}] \cdot [e_s^2 L^{-2}]$. Da nun in diesem Ausdrucke der

letzte Factor $[e_s^2 L^{-2}]$ eine Kraft (nämlich die Krafteinheit) darstellt, und der ganze Ausdruck auch eine Kraft darstellen soll, so muss das Product $k [L^2 T^{-2}]$ ein reiner Zahlenwerth sein, woraus folgt, dass k der reciproke Werth des Quadrats einer Geschwindigkeit sein muss. Wir können also, wenn wir für die letztere das Zeichen K wählen, schreiben $k = (1/K^2)$, wodurch wir, wenn wir zugleich für $[e_s^2 L^{-2}]$ die die Krafteinheit darstellende Formel $[MLT^{-2}]$ setzen, für die Kraft, welche zwei statische Magnetismuseinheiten in der Einheit der Entfernung auf einander ausüben, folgenden Ausdruck erhalten:

$$\frac{[L^2 T^{-2}]}{K^2} [MLT^{-2}].$$

Die mit K bezeichnete Geschwindigkeit, welche, soweit die bisherigen Messungen ein Urtheil erlauben, mit der Lichtgeschwindigkeit im Vacuum übereinstimmt, ist eine für die Electricität so wichtige Grösse, dass es mir nicht unpassend zu sein scheint, für sie einen besonderen Namen einzuführen, und ich schlage vor, sie, analog einem von Andrews in die Wärmetheorie eingeführten Namen, die kritische Geschwindigkeit zu nennen.

Kehren wir nun zur Betrachtung der magnetischen Kräfte zurück, so ist, dem Obigen nach, die Kraft zwischen zwei statischen Magnetismuseinheiten in der Einheit der Entfernung gleich dem Bruchtheile $[L^2 T^{-2}]/K^2$ einer Krafteinheit. Die Kraft zwischen zwei dynamischen Magnetismuseinheiten in der Einheit der Entfernung ist dagegen nach § 1 gleich einer Krafteinheit. Die letztere Kraft verhält sich somit zur ersteren wie 1 zu $[L^2 T^{-2}]/K^2$ oder wie K^2 zu $[L^2 T^{-2}]$. Da nun die Kräfte sich bei gleichen Entfernungen verhalten müssen, wie die Producte der aufeinander wirkenden Magnetismuseinheiten, also im vorliegenden Falle, wie das Quadrat der dynamischen Magnetismuseinheit zum Quadrat der statischen Magnetismuseinheit, so müssen diese beiden Quadrate sich auch wie K^2 zu $[L^2 T^{-2}]$ verhalten, und die beiden Magnetismuseinheiten selbst müssen sich daher wie K zu $[LT^{-1}]$ verhalten.

Bei der mathematischen Darstellung dieses Ergebnisses dürfen wir die Magnetismuseinheiten nicht einfach durch $[m_s]$ und $[m_d]$ bezeichnen, denn diese Zeichen stellen die betreffenden, als Einheiten geltenden Magnetismuseinheiten unter der Voraussetzung dar, dass die eine mit Hülfe der electrostatischen Kraft und die andere mit Hülfe der electrodynamischen Kraft gemessen sei. Für eine Vergleichung der Grössen beider Einheiten ist es aber nöthig, dass beide nach gleichem Maasse gemessen seien, dass also entweder die dynamische Einheit auf statisches Maass oder die statische Einheit auf dynamisches Maass reducirt sei. Für diese auf anderes Maass reducirten Werthe der Einheiten wollen wir besondere Zeichen einführen. Um anzudeuten, dass eine Grösse, deren sonstiges Zeichen dynamisches Maass voraussetzen lässt, nach statischem Maasse gemessen sei, wollen wir v. s., die Anfangsbuchstaben von *valor staticus* vor jenes Zeichen setzen, und um anzudeuten, dass eine Grösse, deren sonstiges Zeichen statisches Maass voraussetzen lässt, nach dynamischem Maasse gemessen sei, wollen wir v. d., die Anfangsbuchstaben von *valor dynamicus* vor jenes Zeichen setzen. Hiernach bedeutet also v. s. $[m_d]$ den nach statischem Maasse gemessenen Werth der dynamischen Magnetismuseinheit, und v. d. $[m_s]$ den nach dynamischem Maasse gemessenen Werth der statischen Magnetismuseinheit.

Mit Hülfe dieser Zeichen können wir nun das obige Ergebniss folgendermaassen ausdrücken:

$$(17) \quad \frac{\text{v. s. } [m_d]}{[m_s]} = \frac{[m_d]}{\text{v. d. } [m_s]} = \frac{K}{[LT^{-1}]}.$$

Hiernach sind für die beiden Maasssysteme, unter Zuziehung der früher für $[m_s]$ und $[m_d]$ gegebenen Formeln, folgende zwei Paare von Gleichungen zu bilden:

$$(18) \quad [m_s] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}]; \quad \text{v. s. } [m_d] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}] K.$$

$$(19) \quad \text{v. d. } [m_s] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}] K^{-1}; \quad [m_d] = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}].$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich auch für die Einheiten der anderen Grössen entsprechende Gleichungen ableiten.

Was die Grösse e anbetrifft, so kann man gemäss (3_a) und (3_b) setzen:

$$[e_s] = [m_s][L^{-1}T]; \quad [e_d] = [m_d][L^{-1}T]$$

und daher auch:

$$\text{v. d. } [e_s] = \text{v. d. } [m_s][L^{-1}T]; \quad \text{v. s. } [e_d] = \text{v. s. } [m_d][L^{-1}T].$$

Durch Anwendung dieser Werthe erhält man aus den vorigen Gleichungen:

$$(20) \quad \frac{\text{v. s. } [e_d]}{[e_s]} = \frac{[e_d]}{\text{v. d. } [e_s]} = \frac{K}{[LT^{-1}]},$$

$$(21) \quad [e_s] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}]; \quad \text{v. s. } [e_d] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}]K,$$

$$(22) \quad \text{v. d. } [e_s] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}]K^{-1}; \quad [e_d] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}].$$

Aus diesen Gleichungen folgt weiter für i , gemäss (8) und (9):

$$(23) \quad \frac{\text{v. s. } [i_d]}{[i_s]} = \frac{[i_d]}{\text{v. d. } [i_s]} = \frac{K}{[LT^{-1}]},$$

$$(24) \quad [i_s] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-2}]; \quad \text{v. s. } [i_d] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}T^{-1}]K.$$

$$(25) \quad \text{v. d. } [i_s] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-2}]K^{-1}; \quad [i_d] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}T^{-1}].$$

Für E erhält man aus den Gleichungen für e in Verbindung mit den Gleichungen (11) und (12):

$$(26) \quad \frac{\text{v. s. } [E_d]}{[E_s]} = \frac{[E_d]}{\text{v. d. } [E_s]} = \frac{[LT^{-1}]}{K},$$

$$(27) \quad [E_s] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}T^{-1}]; \quad \text{s. v. } [E_d] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-2}]K^{-1},$$

$$(28) \quad \text{v. d. } [E_s] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{1}{2}}T^{-1}]K; \quad [E_d] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-2}].$$

Für R ergibt sich aus den Gleichungen für E und i in Verbindung mit den Gleichungen (13) und (14):

$$(29) \quad \frac{\text{v. s. } [R_d]}{[R_s]} = \frac{[R_d]}{\text{v. d. } [R_s]} = \frac{[L^2T^{-2}]}{K^2},$$

$$(30) \quad [R_s] = [L^{-1}T]; \quad \text{v. s. } [R_d] = [LT^{-1}]K^{-2},$$

$$(31) \quad \text{v. d. } [R_s] = [L^{-1}T]K^2; \quad [R_d] = [LT^{-1}].$$

Für C endlich ergibt sich aus den Gleichungen für e und E in Verbindung mit den Gleichungen (15) und (16):

$$(32) \quad \frac{\text{v. s. } [C_d]}{[C_s]} = \frac{[C_d]}{\text{v. d. } [C_s]} = \frac{K^2}{[L^2 T^{-2}]},$$

$$(33) \quad [C_s] = [L]; \quad \text{v. s. } [C_d] = [L^{-1} T^2] K^2,$$

$$(34) \quad \text{v. d. } [C_s] = [L] K^{-2}; \quad [C_d] = [L^{-1} T^2].$$

§ 6. Angaben von Maxwell über die Verhältnisse zwischen den statischen und dynamischen Einheiten.

Ueber die im vorigen Paragraphen besprochenen Verhältnisse zwischen den statischen und dynamischen Einheiten spricht sich Maxwell in anderer Weise aus. Er gibt in seinem Werke über Electricität¹⁾ folgende Zusammenstellung, in der ich mir nur erlaubt habe, die zur Bezeichnung angewandten Buchstaben so zu ändern, dass sie mit unserer Bezeichnungsweise übereinstimmen.

Zahl der electrostatischen Einheiten in einer electromagnetischen Einheit.

für e und i	K
für m und E	1
	K
für C	K^2
für R	$\frac{1}{K^2}$

Unter diesen Angaben steht diejenige, welche sich auf den Magnetismus m bezieht, mit unserer Gleichung (17) in directem Widerspruche, indem bei Maxwell K im Nenner steht, während in Gleichung (17) K im Zähler steht. Der Fehler, den Maxwell bei dieser Angabe gemacht hat, ist eine Folge des schon oben erwähnten Versehens, welches er bei der Aufstellung des Ausdrucks für die electrostatische Einheit des Magnetismus gemacht hat.

Was die übrigen Angaben anbetrifft, so glaube ich über die Form derselben eine Bemerkung machen zu müssen. Ich kann es nicht als mathematisch correct anerkennen, zu sagen, die Zahl der electrostatischen Einheiten in einer

1) l. c. 2. p. 243.

electromagnetischen (oder electrodynamischen) Einheit sei gleich einer Geschwindigkeit oder irgend einer Potenz einer Geschwindigkeit. Maxwell selbst hat freilich an einer anderen Stelle seine Ausdrucksweise dadurch etwas modificirt, dass er zu dem Worte „gleich“ das Wort „numerisch“ hinzugefügt hat, aber andere Autoren, welche ihm bei der Behandlung der Einheiten gefolgt sind, haben auf diese Hinzufügung keine besondere Rücksicht genommen, sondern einfach die obige Form beibehalten, der sie dadurch eine weite Verbreitung gegeben haben.

Eine Ausdrucksweise dieser Art lässt darauf schliessen, dass Formeln von verschiedenen Dimensionen ihrer Grösse nach unter einander verglichen seien, was unzulässig ist. Wenn man eine statische Einheit mit der entsprechenden dynamischen Einheit ihrer Grösse nach vergleichen will, so muss man, wie wir es oben gethan haben, beide in einem und demselben Maasssysteme ausdrücken, also entweder die dynamische Einheit auf statisches Maass, oder die statische Einheit auf dynamisches Maass reduciren. Dadurch erhält man Formeln von gleichen Dimensionen, und wenn man diese unter einander vergleicht, so findet man nicht, dass die Zahl der statischen Einheiten in einer dynamischen Einheit gleich einer Geschwindigkeit oder einer Potenz einer Geschwindigkeit sei, sondern dass sie gleich dem Verhältnisse zweier Geschwindigkeiten oder gleich einer Potenz dieses Verhältnisses sei.

Ich glaube, dass bei Betrachtungen der hier vorliegenden Art, bei denen es sich grossentheils gerade um die Festsetzung der Dimensionen der verschiedenen Grössenarten handelt, ein besonderes Gewicht darauf zu legen ist, dass auch die Ausdrucksweise in Bezug auf die Dimensionen durchaus correct sei.

§ 7. Das praktische Maasssystem.

Im Bisherigen ist nur davon die Rede gewesen, wie die auf Electricität und Magnetismus bezüglichen Einheiten durch die Fundamenteleinheiten, nämlich die Einheiten der Masse, Länge und Zeit dargestellt werden können. Es muss

nun noch die Grösse, welche man den Fundamenteinheiten gegeben hat, besprochen werden.

Gauss und Weber, welche das electrodynamische Maasssystem eingeführt haben, haben als Einheiten der Masse, Länge und Zeit das Milligramm, das Millimeter und die Secunde gewählt. Die British Association dagegen, welche im Uebrigen das Maasssystem von Gauss und Weber adoptirt hat, hat auf den Vorschlag von William Thomson als Einheiten der Masse, Länge und Zeit das Gramm, das Centimeter und die Secunde gewählt.

Beide Systeme von Fundamenteinheiten liefern aber electriche Einheiten, deren Grösse von den practisch zu messenden Grössen sehr verschieden ist, sodass diese letzteren durch jene Einheiten nur mit Hülfe sehr grosser oder sehr kleiner Zahlenwerthe dargestellt werden können. Um diese Unbequemlichkeit zu vermeiden, hat die British Association und im Anschlusse an sie der Pariser Electricikercongress beschlossen, die aus dem Thomson'schen Systeme von Fundamenteinheiten hervorgehenden electriche Einheiten noch mit gewissen, zum Theil sehr hohen Potenzen von zehn zu multipliciren oder zu dividiren, und so Einheiten von praktisch zweckmässiger Grösse zu bilden.

Für diese letzteren sind dann Namen gewählt, welche von berühmten und um diesen Theil der Physik besonders verdienten Männern entnommen sind. Unter den von uns oben besprochenen Einheiten ist nur eine ohne Namen geblieben, und zwar gerade diejenige, welche die Grundlage des dynamischen Maasssystemes bildet, nämlich die Einheit des Magnetismus. Ich möchte mir daher den Vorschlag erlauben, für sie den Namen Weber einzuführen, denn Weber verdanken wir in Bezug auf electriche Messungen ganz besonders grosse Fortschritte, und gerade er ist, in Verbindung mit Gauss, der Begründer des electrodynamischen Maasssystemes. Es wurde daher auch früher allgemein eine der Einheiten, nämlich die Einheit der Stromstärke mit seinem Namen bezeichnet. Bei dem jetzt eingeführten praktischen Maasssysteme stellte sich aber heraus, dass die in dieses System passende Einheit der Stromstärke von der Weber'-

schen Einheit der Stromstärke im Verhältnisse von 1 zu 10 verschieden ist, und da man fürchtete, dass durch die Anwendung desselben Namens für die neue Einheit Verwirrung entstehen könnte, so gab man ihr einen anderen Namen, nämlich Ampère. Hiernach würde der Name Weber, wenn er nicht für die Einheit einer anderen Grössenart eingeführt würde, in dem Systeme von Namen fehlen, was der Gerechtigkeit nicht entsprechen würde. Ich glaube daher darauf rechnen zu können, dass mein Vorschlag allgemeine Zustimmung finden wird.

Das durch den Electricercongress festgesetzte praktische Maasssystem, mit Einschluss der eben besprochenen Magnetismuseinheit, lässt sich, wenn man das Gramm und das Centimeter, wie gewöhnlich, mit *gr* und *cm* und die Secunde mit *s* bezeichnet, folgendermaassen schreiben:

$$\begin{aligned} \text{Weber} & \quad . \quad . \quad . \quad [m_d] = gr^{\frac{1}{2}} cm^{\frac{3}{2}} s^{-1} \cdot 10^8 \\ \text{Coulomb} & \quad . \quad . \quad . \quad [e_d] = gr^{\frac{1}{2}} cm^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-1} \\ \text{Ampère} & \quad . \quad . \quad . \quad [i_d] = gr^{\frac{1}{2}} cm^{\frac{1}{2}} s^{-1} \cdot 10^{-1} \\ \text{Volt} & \quad . \quad . \quad . \quad [E_d] = gr^{\frac{1}{2}} cm^{\frac{3}{2}} s^{-2} \cdot 10^8 \\ \text{Ohm} & \quad . \quad . \quad . \quad [R_d] = cm s^{-1} \cdot 10^9 \\ \text{Farad} & \quad . \quad . \quad . \quad [C_d] = cm^{-1} s^2 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

§ 8. Das praktische Maasssystem als einfaches System.

In der vorstehenden Form hat das praktische Maasssystem die Unbequemlichkeit, dass man sich bei jeder Einheit die Potenz von zehn merken muss, mit welcher die in § 4 gegebene allgemeine Formel noch zu multipliciren ist. Indessen kann man, wie schon das Comité der Brit. Ass. bemerkt hat, das praktische System durch geeignete Wahl der Fundamenteinheiten auch zu einem einfachen Systeme machen, bei welchem alle Einheiten nur durch die in § 4 gegebenen Formeln dargestellt werden. Dazu muss man als Masseneinheit $1^{gr} \cdot 10^{-11}$ und als Längeneinheit $1^{cm} \cdot 10^9$ oder $1^m \cdot 10^7$ nehmen, während die Zeiteinheit eine Secunde bleibt.

Bezeichnet man die Länge $1^m \cdot 10^7$, um anzudeuten, dass sie gleich dem Quadranten des Meridians ist, mit *q*, und

die Masse $1^{gr} \cdot 10^{-11}$ mit p , so kann man die praktischen Einheiten folgendermaassen schreiben:

Weber . . .	$[m_d] = p^{\frac{1}{2}} q^{\frac{3}{2}} s^{-1}$
Coulomb . . .	$[e_d] = p^{\frac{1}{2}} q^{\frac{1}{2}}$
Ampère . . .	$[i_d] = p^{\frac{1}{2}} q^{\frac{1}{2}} s^{-1}$
Volt	$[E_d] = p^{\frac{1}{2}} q^{\frac{3}{2}} s^{-2}$
Ohm	$[R_d] = q s^{-1}$
Farad	$[C_d] = q^{-1} s^2$

Diese Art der Darstellung hat offenbar den Vortheil der grösseren Einfachheit, und dabei ist noch zu bemerken, dass auch die Einheiten anderer electricischer und magnetischer Grössenarten, welche in der vorstehenden Tabelle nicht enthalten sind, bei der Anwendung dieser Fundamenteinheiten ähnliche einfache Formen annehmen, während man bei der Anwendung von gr , cm , s , die Formel jeder neuen Einheit mit einer besonders zu bestimmenden Potenz von zehn als Factor versehen muss, wodurch natürlich die Uebersichtlichkeit und das leichte Verständniss der Formeln gestört wird.

Der Umstand, dass man, um für die electricischen Einheiten ohne weiteres solche Werthe zu erhalten, welche mit den sonst von uns zu messenden Grössen einigermaassen übereinstimmen und daher für uns bequem sind, eine so sehr kleine Masseneinheit und eine so sehr grosse Längeneinheit anwenden muss, ist als eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Electricität zu betrachten und lässt sich daher nicht umgehen. Um nun bei Untersuchungen, in welchen solche sehr kleine und sehr grosse Einheiten vorkommen, die Darstellung zu erleichtern, ist es wünschenswerth, sie nicht nur durch mathematische Zeichen, sondern auch durch Worte kurz angeben zu können, und dazu möchte ich mir einen Vorschlag erlauben.

Im französischen Maass- und Gewichtssysteme sind bekanntlich für jede Grössenart, von der Haupteinheit ausgehend, die drei ersten durch Divisionen mit zehn entstehenden niederen Einheiten durch Vorsetzung der aus dem Lateinischen entnommenen Worte *deci*, *centi* und *milli*, und die

vier ersten durch Multiplicationen mit zehn entstehenden höheren Einheiten durch Vorsetzung der aus dem Griechischen entnommenen Worte *deka*, *hekto*, *kilo* und *myria* benannt. Ich schlage nun vor, zur Benennung der durch weitere Divisionen mit zehn entstehenden niederen und der durch weitere Multiplicationen mit zehn entstehenden höheren Einheiten ebenfalls lateinische und griechische Zahlwörter anzuwenden, aber Ordinalzahlwörter, welche die negativen oder positiven Exponenten der Potenzen von zehn, mit welchen die Haupteinheit zu multipliciren ist, angeben, sodass z. B. beim Meter die fünfte niedere Einheit $1^m \cdot 10^{-5}$ Quintometer und die fünfte höhere Einheit $1^m \cdot 10^5$ Pemptometer heisst, und entsprechend beim Gramm und den anderen Haupteinheiten.¹⁾

Hiernach haben wir die im obigen Maasssysteme vorkommende Masse $1^{gr} \cdot 10^{-11}$ ein Undecimogramm und die Länge $1^m \cdot 10^7$ ein Hebdomometer zu nennen. Das praktische Maasssystem ist somit vollständig charakterisirt durch den Namen: das electrodynamische Maasssystem Undecimogramm Hebdomometer Secunde. Dieser Name prägt sich leicht dem Gedächtnisse ein und mit ihm ist der Zweck einer näheren Bestimmung des Systemes viel vollkommener erreicht, als wenn man sagt, es sei das electrodynamische Maasssystem Gramm Centimeter Secunde, in welchem aber jede Einheit noch mit einer besonders anzugebenden Potenz von zehn multiplicirt werden müsse.

§ 9. Das kritische Maasssystem.

In § 5 haben wir gesehen, dass bei den verschiedenen electrischen und magnetischen Grössenarten das Verhältniss

1) Nur die durch Multiplication mit 10^6 entstehende höhere Einheit macht eine kleine Schwierigkeit. Da der sechste auf Griechisch *ἑκτο* heisst, so müsste man dem Obigen gemäss die Grösse $1^m \cdot 10^6$ eigentlich Hektometer nennen. Nun sind aber die Vorsilben *hekto* im französischen Maasssysteme schon anderweitig, nämlich als Zusammenziehung von *ἑκατόν* benützt, sodass Hektometer 100^m bedeutet, und man muss sich daher zur Benennung von $1^m \cdot 10^6$ anders zu helfen suchen. Dazu könnte man z. B., etwas abweichend vom griechischen Sprachgebrauche, Hexometer sagen, oder man kann auch die für diese Grössenordnung von der Brit. Ass. vorgeschlagenen Vorsilben *mega* anwenden, und den Namen Megameter bilden.

der dynamischen Einheit zu dem nach dynamischem Maasse gemessenen Werthe der statischen Einheit, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das Verhältniss des nach statischem Maasse gemessenen Werthes der dynamischen Einheit zur statischen Einheit immer durch eine Potenz des Verhältnisses der kritischen Geschwindigkeit zur Geschwindigkeitseinheit dargestellt wird. Daraus folgt, dass, wenn man die Fundamenteinheiten so wählt, dass die Geschwindigkeitseinheit gleich der kritischen Geschwindigkeit wird, dann jene Verhältnisse sämmtlich gleich eins werden. Ein Maasssystem, in welchem dieses stattfindet, wird sich also, wie auch schon von anderen Autoren hervorgehoben ist, vor den übrigen durch Einfachheit auszeichnen, und ein solches möge hier zum Schlusse noch besprochen werden.

Was zunächst die in dem neuen Maasssysteme anzuwendende Einheit der Zeit anbetrifft, so kann diese beliebig gewählt werden; da aber alle bisher betrachteten Maasssysteme darin übereinstimmen, dass sie die Secunde als Zeiteinheit haben, so liegt kein Grund vor, hier eine andere Zeiteinheit zu wählen, und wir behalten daher die Secunde bei.

Durch diese Bestimmung der Zeiteinheit ist auch die Längeneinheit mitbestimmt, indem als solche diejenige Länge zu nehmen ist, welche ein mit der kritischen Geschwindigkeit begabter Punkt in der Secunde durchlaufen würde. Diese Länge beträgt angenähert 30 Meridianquadranten und ist also angenähert 30 mal so gross, wie die Längeneinheit des praktischen Maasssystemes. Wir wollen sie mit λ bezeichnen.

Es bleibt nun noch die Masseneinheit zu bestimmen. Diese hat auf die Geschwindigkeitseinheit keinen Einfluss, sodass man ihr, ohne die Geschwindigkeitseinheit zu ändern, jeden beliebigen Werth geben kann, und da scheint es mir am zweckmässigsten, diesen Werth so zu wählen, dass zwei der wichtigsten electricischen Einheiten, nämlich die Einheiten der Electricitätsmenge und der Stromstärke in dem neuen Maasssysteme dieselben Werthe annehmen, wie in dem praktischen Maasssysteme. Im letzteren haben wir nach dem vorigen Paragraphen zu setzen:

$$[e_d] = p^{\frac{1}{2}} q^{\frac{1}{2}} \text{ und } [i_d] = p^{\frac{1}{2}} q^{\frac{1}{2}} s^{-1},$$

und in dem neuen Maasssysteme müssen, wenn seine Masseneinheit mit μ bezeichnet wird, folgende Gleichungen gelten:

$$[e_d] = \mu^{\frac{1}{2}} \lambda^{\frac{1}{2}} \text{ und } [i_d] = \mu^{\frac{1}{2}} \lambda^{\frac{1}{2}} s^{-1}.$$

Sollen nun die letzteren Werthe von $[e_d]$ und $[i_d]$ mit den ersteren übereinstimmen, so müssen die Producte $\mu^{\frac{1}{2}} \lambda^{\frac{1}{2}}$ und $p^{\frac{1}{2}} q^{\frac{1}{2}}$ gleich sein, und daher auch:

$$(35) \quad \mu \lambda = p q,$$

woraus folgt:

$$(36) \quad \mu = p \frac{q}{\lambda}.$$

Hierdurch ist die Bestimmung von μ auf die Bestimmung von λ , und somit auf die Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit zurückgeführt, und aus dem, was vorher über den ungefähren Werth von λ gesagt ist, ergibt sich, dass μ angenähert $\frac{1}{30}$ Undecimogramm oder $\frac{1}{3}$ Duodecimogramm, d. h. ein Dreibillionstel eines Grammes ist.

Dieses Maasssystem, in welchem die Geschwindigkeitseinheit gleich der kritischen Geschwindigkeit ist, kann das kritische Maasssystem genannt werden, und es mögen hier noch die ihm entsprechenden Werthe der electricischen und magnetischen Einheiten zusammen gestellt werden.

$$[m_d] = \text{v. d. } [m_s] = \mu^{\frac{1}{2}} \lambda^{\frac{3}{2}} s^{-1} = \frac{\lambda}{q} \text{ Weber}$$

$$[e_d] = \text{v. d. } [e_s] = \mu^{\frac{1}{2}} \lambda^{\frac{1}{2}} = 1 \text{ Coulomb}$$

$$[i_d] = \text{v. d. } [i_s] = \mu^{\frac{1}{2}} \lambda^{\frac{1}{2}} s^{-1} = 1 \text{ Ampère}$$

$$[E_d] = \text{v. d. } [E_s] = \mu^{\frac{1}{2}} \lambda^{\frac{3}{2}} s^{-2} = \frac{\lambda}{q} \text{ Volt}$$

$$[R_d] = \text{v. d. } [R_s] = \lambda s^{-1} = \frac{\lambda}{q} \text{ Ohm}$$

$$[C_d] = \text{v. d. } [C_s] = \lambda^{-1} s^2 = \frac{q}{\lambda} \text{ Farad.}$$

Wenn dieses kritische Maasssystem auch für praktische Messungen, und insbesondere für die Anfertigung von Etalons

nicht geeignet ist, weil die kritische Geschwindigkeit noch nicht genau genug bekannt ist, so kann es doch bei theoretischen Untersuchungen, wegen der Uebereinstimmung zwischen den Werthen der statischen und dynamischen Einheiten, grosse Bequemlichkeiten darbieten.

XI. Ueber die metallische galvanische Kette von Perry und Ayrton; von B. J. Goossens.

Nach Perry und Ayrton¹⁾ erhält man eine galvanische Kette, wenn man Streifen von Platin und Magnesium in Quecksilber taucht. Nach ihnen ist dies nicht der Fall, wenn man anstatt Magnesium andere Metalle, z. B. Zink, nimmt, weil die Unreinheit und grosse Leitungsfähigkeit des Zinks verbunden mit der grossen Liquidität des Amalgams, und die Nähe fremder Theilchen am reinen Metall verursachen, dass die verwendbare Energie zum Herstellen eines Stromes vom Zink zum nicht amalgamirbaren Metall ausserordentlich klein ist. Das Amalgam des Magnesiums ist aber fest und die obengenannten Physiker erhielten mit diesem eine mit einem Electrometer gemessene electromotorische Kraft von 1,56 Volts, d. i. ungefähr 1,5 Daniell im Maximum.

Die Versuche Obach's²⁾ sind mit diesem Resultate in einem völligen Widerspruch; zwar erhält man Ströme beim Amalgamiren auch von Zink, aber diese sind wahre Thermoströme, welche den durch die Amalgamation bedingten Temperaturänderungen ihre Entstehung verdanken.

Weil aber Obach nicht mit Magnesium experimentirte und die Sache in theoretischer Hinsicht vom höchsten Interesse ist, entschloss ich mich, die Versuche mit diesem Metall zu wiederholen.

Zum Messen des Stromes bediente ich mich eines

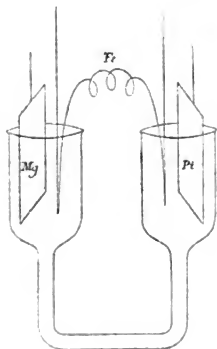
1) Perry u. Ayrton, Proc. Roy. Soc. 27. p. 219. 1878. Beibl. 2. p. 495. 1878.

2) Obach, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 300. 1876.

Thomson'schen Spiegelgalvanometers, das mit einem Element Eisen-Kupfer und geringem Widerstand einen Ausschlag von 25 Scalentheilen bei einem Temperaturunterschiede von $0,1^{\circ}$ Celsius gab.

Das Quecksilber war durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gereinigt, nachher öfters mit destillirtem Wasser gewaschen und dann sorgfältig getrocknet.

Dieses Quecksilber wurde in ein U-förmiges Rohr von 3 mm innerem Durchmesser (s. Fig.) gebracht, das sich an beiden Seiten nach oben zu 13 mm erweiterte, an der einen Seite zur Aufnahme eines Plättchens von Platin, an der anderen Seite eines Magnesiumplättchens von 1 mm Dicke und 12 mm Breite.



Das Platin wurde dauernd im Quecksilber gelassen, das Magnesium in einen hölzernen Schieber gefasst, wodurch es in das Quecksilber hinabgelassen werden konnte. In die weiteren Theile der Röhre waren nahe am Platin und Magnesium die beiden Löthstellen eines Thermoelementes getaucht, wodurch man im Stande war, den Verlauf der Temperaturänderungen zu beobachten. Das Thermoelement bestand aus einem Eisendrath, an dessen Enden Kupferdrähte angelöthet waren, und war durch eine Schicht von Schellackfirniss vom Quecksilber isolirt.

Um etwaige Temperaturänderungen infolge äusserer Einflüsse zu beseitigen, war die Glasröhre mit Baumwolle umwunden in ein hölzernes Gefäss gestellt und waren alle Contactstellen ebenfalls mit Baumwolle umgeben. Sämmtliche Versuche wurden in einem ungeheizten Zimmer angestellt.

Die kupfernen, mit Seide umspunnenen Zuleitungsdrähte waren nach einer Quecksilberwippe geführt, um rasch nach einander den Strom des Magnesium-Quecksilber-Eisen-

elementes und des Thermoelementes durch das Galvanometer führen zu können.

Sobald das Thermoelement keinen Strom anzeigte, und also das Quecksilber in beiden Schenkeln der Röhre die nämliche Temperatur hatte, wurde das Magnesium in das Quecksilber hinabgelassen.

Der erste Ausschlag der Galvanometernadel war nicht immer gleichgerichtet, was wohl einem geringen Temperaturunterschiede zwischen dem Magnesium und dem Quecksilber zuzuschreiben ist; innerhalb weniger Minuten aber war der Ausschlag immer in derselben Richtung und zeigte einen Strom an, der vom Quecksilber zum Magnesium ging, also einen Erwärmungsstrom¹⁾, und zwar anfangs stark zunehmend, dann längere Zeit beinahe constant und zuletzt wieder ein wenig abnehmend. Das Thermoelement zeigte zu gleicher Zeit eine Erwärmung des Quecksilbers beim Magnesium an, und zwar folgte sein Strom den Aenderungen des anderen.

Die erhaltenen Zahlen waren zwar bei den vielfach wiederholten Versuchen nicht alle von derselben Grösse, aber stets in demselben Sinne. Ein einziges Beispiel wird deshalb genügen den Lauf der Versuche zu zeigen.

Galvanometerausschläge.

Magn. El.	10	20	40	45	60	80	100	{ schnell nach ein- ander abgelesen,
Therm. El.	100	160	200	240	280	320	370	

eine halbe Stunde später:

Magn. El.	250	Therm. El.	700
-----------	-----	------------	-----

Aus der Richtung des Stromes sowie aus der wahrgenommenen Temperaturerhöhung lässt sich also schliessen, dass der Strom, welchen man erhält, beim Amalgamiren von Magnesium, ebenso wie die Amalgamationsströme Obach's, ein wahrer Thermostrom ist, welcher seinen Ursprung findet in der Temperaturerhöhung bei der Bildung des Magnesiumamalgams.

Stellt man das Magnesium und das Platin in ein Gefäss neben einander, so beobachtet man einen Strom, der anfangs schnell zu-, bald aber wieder abnimmt infolge des Fortschreitens der Erwärmung zum Platin und weil das Magne-

1) Wiedemann, Galv. 1. p. 810.

sium in der thermoelectrischen Reihe zwischen Quecksilber und Platin steht.

Folgende Ausschläge der Nadel wurden z. B. eine Viertelstunde nacheinander erhalten:

10	120	120	100	80
----	-----	-----	-----	----

Amersfoort (Holland).

XII. *Das Waltenhofen'sche Phänomen und die Entmagnetisirung von Eisenkörpern;* *von Felix Auerbach.*

(Zugleich als Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. v. Waltenhofen).

Kürzlich ¹⁾ habe ich eine sehr interessante Classe von Erscheinungen, die Erscheinungen der magnetischen Nachwirkung, welche unter diesem Namen zuerst von Hrn. Fromme ²⁾ und von mir ³⁾ eingeführt worden waren, einer Betrachtung von dem allgemeinsten Gesichtspunkte unterzogen, indem ich den aus zahlreichen Beobachtungen von Wiedemann, Fromme, mir selbst u. a. sich ergebenden allgemeinen Satz aufstellte:

„der in einem Eisenkörper vorhandene Magnetismus ist nicht nur von der gegenwärtig auf ihn einwirkenden, sondern auch von allen vorher wirksam gewesenen magnetisirenden Kräften abhängig —“ und indem ich sodann im speciellen untersuchte, welche Umstände diesen nachwirkenden Einfluss seiner Grösse nach bestimmen. Sehr klein beispielsweise, ja oft verschwindend, ist dieser Einfluss von Seiten solcher vorangegangener Kräfte, welche der Grösse nach zwischen den ihnen selbst in der Wirkung vorangegangenen und den auf sie folgenden Kräften liegen. Führt man also eine Kraft P durch eine Reihe von Zwischenkräften $p_1 \dots p_n$ in die kleinere oder grössere Kraft p über, so ist es für den unter der Einwirkung der letzteren vorhandenen Magnetismus m zwar durchaus nicht gleichgültig, wie gross P war, wohl aber, wie gross und wie zahlreich man die Zwischenkräfte wählte. Findet der Uebergang[†] continuirlich statt, so heisst das: die Geschwindigkeit des Ueberganges ist ohne Einfluss auf den

1) Auerbach, Wied. Ann. 14. p. 308. 1881.

2) Fromme, Wied. Ann. 4. p. 88. 1878.

3) Auerbach, Wied. Ann. 5. p. 489. 1878.

schliesslichen Magnetismus *m*. Diesen Satz habe ich durch zahlreiche Versuche erwiesen. Nur wenn die Geschwindigkeit sehr gross wird, so gross, dass man den Uebergang einen plötzlichen nennen darf, gilt der Satz nicht. *Der plötzliche Uebergang macht vielmehr den schliesslichen Magnetismus kleiner oder grösser, als der allmähliche Uebergang, je nachdem derselbe von einer grösseren zu einer kleineren oder von einer kleineren zu einer grösseren Kraft stattfindet.*

Ein Specialfall dieser Erscheinung ist das Phänomen, an welches ich in der oben citirten Abhandlung p. 325 mit folgenden Worten erinnere:

„Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass plötzliches Unterbrechen des magnetisirenden Stromes den permanenten Magnetismus kleiner ausfallen lässt, als allmähliches Unterbrechen.“

Hr. von Waltenhofen¹⁾ macht es mir zum Vorwurf, dass ich hierbei seinen Namen nicht angeführt habe, und er findet das um so verwunderlicher, als die Erscheinung unter seinem Namen bereits in die Lehrbücher übergegangen sei. So sehr ich bedaure, zu dieser missverständlichen Auffassung Anlass gegeben zu haben, und so weit ich entfernt bin, Hrn. von Waltenhofen's Autorschaft anzuzweifeln, so bestimmt muss ich doch andererseits meine Ueberzeugung dahin aussprechen, dass ich, gerade wenn eine Erscheinung in die Lehrbücher übergegangen, also Gemeingut geworden ist, mich nicht für verpflichtet halte, bei ihrer Erwähnung den Namen ihres Entdeckers anzuführen. Ausgenommen, wenn von dritter Seite die Thatsache der Entdeckung ignoriert wird. In Bezug auf die allgemeine Waltenhofen'sche Erscheinung ist mir solches nicht bekannt; wohl aber in Bezug auf einen Specialfall derselben, die sogenannte anomale Magnetisirung — man vergleiche Hrn. Righi's Mittheilungen²⁾ —; und deshalb habe ich bei Erwähnung dieser Erscheinung Hrn. von Waltenhofen's Namen und Abhandlung citirt.

Für mich selbst nehme ich zweierlei in Anspruch: erstens die Verallgemeinerung der Erscheinung für den Uebergang einer Kraft *P* in irgend eine Kraft *p* (nicht nur $p = 0$); zweitens die Beschränkung des Satzes insofern, als nicht jede Geschwindigkeit des Ueberganges

1) v. Waltenhofen, Wied. Ann. 15. p. 171. 1882.

2) Righi, Compt. rend. 90. p. 688. 1880. N. Cim. (3) 8. p. 102. 1881

einen andern Endwerth des Magnetismus liefert, sondern im Gegentheil alle fast genau denselben, mit einziger Ausnahme einer sehr grossen Geschwindigkeit (plötzlicher Uebergang). Von welcher Wichtigkeit diese Beschränkung ist, habe ich¹⁾ dadurch gezeigt, dass ich mittelst ihrer die Erscheinungen des Warburg'schen Kreisprocesses²⁾ mit dem Waltenhofen'schen Phänomen und insbesondere mit Hrn. Fromme's Ausführungen über diesen Gegenstand³⁾ in Einklang zu bringen vermochte⁴⁾.

In der genannten Abhandlung habe ich auch ein Verfahren, Eisenkörper vollständig zu entmagnetisiren. beschrieben, welches ich inzwischen bei weiteren Experimentaluntersuchungen höchst brauchbar befunden habe, und welches ich, allen anderen Methoden gegenüber, empfehlen kann. Dasselbe besteht in der Anwendung von abwechselnd positiven und negativen, dem absoluten Werthe nach aber allmählich bis zur Null abnehmenden magnetisirenden Kräften. Besitzt ein Stab z. B. das Moment $+P$, so lasse man der Reihe nach die Kräfte:

$$-J, \quad +J - \epsilon, \quad -(J - 2\epsilon), \quad +J - 3\epsilon \dots$$

wirken, bis zu derjenigen Kraft $J - k\epsilon$, welche gleich ϵ ist, sodass die nächste anzuwendende Kraft die Kraft Null sein würde. Je kleiner ϵ gewählt wird, desto vollständiger verliert der Stab seinen Magnetismus. Wie gross man J zu wählen hat, das hängt nicht nur von der Grösse von P sondern auch von der Natur der Vorgänge ab, welche in dem Stabe das Moment P zurückgelassen haben. In der Praxis thut man am besten, J lieber zu gross als zu klein zu wählen, da ersteres nichts schadet; zeigt sich dagegen am Schluss doch noch eine Spur von Magnetismus, so muss man noch einmal, und zwar mit einem grösseren J , beginnen.

Bekanntlich kann man einen Eisenkörper schon durch einen einzigen Gegenstrom in einen scheinbar unmagnetischen Zustand versetzen, d. h. in einen Zustand, in welchem er sich momentan in derselben Weise verhält, als ob er unmagnetisch

1) Auerbach, Wied. Ann. 14. p. 324. 1881.

2) Warburg, Ber. d. Nat. Ges. zu Freiburg. 8. p. 1. 1881.

3) Fromme, Gött. Nachr. p. 119. 1881.

4) Nur als vorläufige Mittheilung diene, dass, wie ich fand, das Analogon des Waltenhofen'schen Phänomens und meiner Verallgemeinerung desselben bei der Torsion sich ohne Schwierigkeit nachweisen lässt.

wäre; sowie man ihn aber von neuem Kräften unterwirft, zeigt er sich im Besitze von Polarität: er verhält sich gleichgrossen und entgegengesetzten Kräften gegenüber nicht gleich und entgegengesetzt¹⁾. Im Gegensatze zu diesem Zustande („latenter Magnetismus“ nach Marianini) kann der Zustand, welcher in unvollständiger Weise durch Klopfen oder Glühen, in vollkommener Weise aber durch mein Verfahren hergestellt wird, als der wahre Nullzustand, oder als der in Wahrheit unmagnetische Zustand bezeichnet werden.

Diese Methode der Entmagnetisirung halte ich für völlig neu²⁾; jedenfalls vermag ich durchaus nicht abzusehen, in wiefern sie mit dem Waltenhofen'schen Phänomen oder einer aus diesem abgeleiteten Methode zusammenhängen solle; das allmähliche Schwächen des Stromes durch Einschalten von Widerständen, wovon Hr. von Waltenhofen in seiner Bemerkung spricht, lässt ja gerade umgekehrt ein recht starkes Moment zurück.

Das Verfahren, das ich angab, lässt sich, ausser zur Herstellung des wahren Nullzustandes, auch ganz allgemein anwenden, um in einem Eisenkörper denjenigen Magnetismus herzustellen, welcher irgend einer Kraft P (oben war dies die Kraft Null) in Wahrheit, d. h. ohne Einfluss vorangegangener Kräfte entspricht, und welchen man den dieser Kraft entsprechenden Normalwerth des Magnetismus nennen kann.³⁾ Man muss dann natürlich nicht abwechselnd positive und negative abnehmende Kräfte, sondern Kräfte, welche abwechselnd grösser und kleiner als P sind und diesem sich mehr und mehr nähern, zur Anwendung bringen. Dieses Verfahren muss man sogar, meiner Ansicht nach, stets in Anwendung bringen, wenn man exacte Resultate erhalten will. Bestimmt man z. B. die Normal-

1) Wiedemann, Galv. (2) 2. § 314.

2) Als Methode auch jetzt noch, nachdem Hr. Wiedemann die Freundlichkeit gehabt hat, mich auf einen, wie es scheint, vereinzelt Versuch Gauguin's (Compt. rend. 77. p. 1074) aufmerksam zu machen, welcher hierher gehört. Die Versuchsbedingungen Gauguin's waren jedoch ersichtlich so ungünstige, und die Versuche selbst so wenig zahlreich, dass derselbe die Bedeutung derselben, namentlich für die Methodik der Entmagnetisirung, nicht erkennen konnte und nicht erkannt hat.

3) In meiner Abhandlung habe ich das Verfahren in dieser Allgemeinheit angegeben.

werthe der einer Reihe aufsteigender Kräfte entsprechenden Magnetismen nach meinem Verfahren, so erhält man, graphisch dargestellt, eine Curve, welche den Wiedemann'schen Wendepunkt *nicht* zeigt; gewiss eine interessante Thatsache, welche ich a. a. O. weiter verfolgt habe. Hier kam es mir nur darauf an, meine Methode und ihre Verallgemeinerung in ihrem Werthe für eine jede magnetische Experimentaluntersuchung darzulegen.

Breslau, 3. Februar 1882.

XIII. *Zum Verhalten der Electricität in Gasen;* *von F. Narr in München.*

Infolge der Milde der beiden vergangenen Winter gelang es mir noch nicht vollständig, die unverkennbare Gesetzmässigkeit, die in dem Verhalten der Electricität in Gasen von verschiedener Dichte und Natur liegt, in theoretisch verwertbaren Zahlen zum Ausdrucke zu bringen. Hierzu ist es erforderlich, die äusseren Verhältnisse constant zu erhalten und zugleich eine möglichst einfache und in electrischer Beziehung präcis zu definirende Versuchsanordnung zu treffen, die wirklich nur das Verhalten eines electrisirten kugelförmigen Leiters von relativ geringen Dimensionen in einem unter bestimmten Voraussetzungen stehenden Gasraume ohne die ungemein störenden Einflüsse der Zuleitung etc. ziffermässig feststellen lässt. Ich hoffe, diese Schwierigkeiten in nächster Zeit überwinden zu können, insbesondere da mir nun durch die mit dem grössten Danke anzuerkennende Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. von Jolly ein eigener Raum zur Verfügung steht.

An dieser Stelle will ich daher nur einige Thatsachen, die für verwandte Untersuchungen von Bedeutung sein können, erwähnen, ohne daran aber zunächst irgend welche Schlussfolgerungen zu knüpfen. Ich schicke hierbei voraus, dass meine neuere Versuchsanordnung nur zwei wesentliche Abänderungen gegen meine frühere¹⁾ aufweist. Einerseits habe ich nämlich den in der grossen Messingkugel (Hülle) befindlichen Theil des Verbindungsdrahtes der electrisirten kleinen Kugel mit dem Electrometer mit einem dünnen innen und aussen mit Schellack bedeckten Glasröhrchen umkleidet, um seinen veränderlichen Einfluss auszuschliessen. Andererseits

1) Narr, Wied. Ann. 11. p. 155. 1880.

habe ich denselben Verbindungsdraht an einer äusseren Stelle zerschnitten und die beiden Enden desselben in zwei mit Quecksilber gefüllte Schellackknäpfehen eingetaucht, die durch einen kleinen, an einem Seidenfaden befestigten Metallbügel in einem bestimmten Augenblicke leicht und sicher in metallische Verbindung zu setzen sind. Hierdurch wurde ich in den Stand gesetzt, zuerst das Electrometer mit einer bestimmten Ladung zu versehen und dieselbe, sowie sie genau erreicht war, auf die kleine Kugel im Gasraume zu übertragen.

Die Tendenzen meiner Untersuchung verlangten vor allem die Bestimmung der Ladung, welche die kleine Kugel bei isolirter Hülle bei einer bestimmten Electrometerladung annimmt. Schon frühere Arbeiten ergaben eine höchst bedeutsame Abhängigkeit derselben von der Dichte und Natur des umgebenden Gases, die freilich nur bei kleinen Drucken deutlich hervortritt. In ersterer Beziehung lieferten neuere Versuche in Luft für drei verschiedene Electrometerladungen folgende vom Einflusse der Zerstreung befreite Mittelzahlen.

Druck in mm	Beobachtete Ladungen			Druck in mm	Beobachtete Ladungen		
	I.	II.	III.		I.	II.	III.
500	0,322	0,474	0,626	20	0,322	0,475	0,627
100	0,323	0,472	0,626	15	0,322	0,475	0,626
50	0,319	0,469	0,624	10	0,320	0,472	0,626
40	0,318	0,474	0,623	6	0,321	0,472	0,614
30	0,318	0,471	0,624	3	0,320	0,438	0,514
25	0,320	0,470	0,624	Vacuum	0,253	—	0,491

Es hat den Anschein, als ob dieses Sinken der Ladung in Wasserstoff schon bei grösserem Drucke, in Kohlensäure aber erst bei kleinerem Drucke eintritt, worüber jedoch erst genauere Versuche entscheiden sollen.

Hervorheben will ich hier noch die grosse Empfindlichkeit des isolirten Gasraumes, die unter gewissen noch nicht genau erforschten Umständen sich geltend macht und auf sehr beträchtliche Entfernungen hin die Annäherung von ungeladenen und geladenen Leitern durch Bewegungen der Electrometernadel erkennen lässt, ein Umstand, der grosse Vorsicht bei den Versuchen erheischt und schon wegen seines wahrscheinlichen Zusammenhanges mit den nachfolgend besprochenen Verlusten demnächst mit feineren Hilfsmittel untersucht werden soll.

Die Verluste — es soll dies nur ein kurzer Ausdruck sein —, welche die Erdverbindung der vorher isolirten Hülle auf dem unter letzterer Voraussetzung geladenen Leitesysteme in kürzester Zeit herbeiführt, zeigten sich bei allen meinen Versuchen als abhängig von der Natur und Dichte

des Gases. In ersterer Beziehung scheinen sich die von mir untersuchten Gase in dieselbe Reihe zu ordnen, die sie beim Verluste durch Wärmeleitung einhalten¹⁾; bezüglich des Einflusses der Dichte lieferten neuere Arbeiten in Luft eine Reihe von Resultaten, von denen ich eine Anzahl von Mittelzahlen in der folgenden Tabelle niederlegen will.

Druck in mm	I. Lad.: 0,320	II. Lad.: 0,473	III. Lad.: 0,627	Druck in mm	I. Lad.: 0,320	II. Lad.: 0,473	III. Lad.: 0,627
	Verlust:	Verlust:	Verlust:		Verlust:	Verlust:	Verlust:
500	0,030	0,038	0,045	20	0,030	0,039	0,099
100	0,029	0,037	0,045	15	0,030	0,045	0,114
50	0,030	0,039	0,043	10	0,030	0,063	0,190
40	0,028	0,040	0,048	6	0,030	0,125	0,256
30	0,029	0,037	0,044	3	0,095	0,252	0,312
25	0,030	0,037	0,054	Vacuum	0,320	0,473	0,627

Ich füge an, dass diese Verluste sehr angenähert in gleicher Grösse sich aus den Ladungen berechnen, welche das Leitungssystem annimmt, wenn die gleiche Electrometerladung bei Erdverbindung der Hülle auf dasselbe übertragen wird.

Wie nach den vorstehenden Resultaten, deren grössere Regelmässigkeit Folge meiner verbesserten Versuchsanordnung ist, zu erwarten ist, gibt es auch für das Vacuum Ladungen, denen kein vollständiges Ausströmen mehr entspricht, sondern die nur Verluste aufweisen, welche von gleichem Range wie die bei höherem Drucke beobachteten sind. So entsprachen den Ladungen

0,243 0,175 0,162 0,147 0,108 0,078

die bei isolirter Hülle vorhanden waren, bei darauf folgender Erdverbindung die Verluste

0,243 0,175 0,021 0,019 0,011 0,010

Ich glaube mich um so mehr zunächst auf diese Andeutungen beschränken zu müssen, als die hier berührten Vorgänge unter der Einwirkung von sättigenden Ladungen, die zuerst von Warburg angewandt²⁾ und von mir in verschiedenen Modificationen studirt wurden, eigenthümliche Abänderungen erfahren, die für die Deutung derselben von Wichtigkeit sind, die aber erst durch weitere Versuche mit verbesserten Apparaten unter gleichmässig günstigen äusseren Verhältnissen, die ich künstlich zu schaffen gedenke, genau festgestellt werden sollen. Eine allgemeine Erklärung dieser Abänderungen durch eine sogenannte Sättigung der isolirenden Stützen scheint mir vollkommen unzulässig sein.

1) Vgl. Narr, Wied. Ann. 5. p. 145. 1878.

2) Warburg, Pogg. Ann. 145. p. 578. 1872.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVI.

I. *Ueber die Electricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Processe;*
von Ferdinand Braun.

(Zweite Abhandlung.)

Im Jahre 1851 hat W. Thomson¹⁾ eine Theorie der galvanischen Kette gegeben, welche an einem speciellen Beispiele erläutert werden möge.

Wir wollen uns ein Daniell'sches Element gegeben denken. Dasselbe möge bestehen aus Kupfer in Kupfervitriollösung und Zink, welches in Zinkvitriollösung taucht. Wird dasselbe in sich geschlossen, so entsteht ein galvanischer Strom; es werde während einer gegebenen Zeit t eine gewisse Stromintensität J in einem Kreise von bekanntem Widerstand erzeugt. Nennt man E die electromotorische Kraft der Kette, so würde der galvanische Strom unter den angegebenen Verhältnissen eine Arbeitsmenge erzeugen, welche sich darstellt als $E.J.t$, wenn E und J in geeignetem Maasse ausgedrückt sind. Diese Arbeitsmenge (Energie) kann entstehen auf Kosten einer ihr äquivalenten Wärmemenge Q , welche Thomson mit Recht in den chemischen Processen sucht, die sich beim Stromdurchgang innerhalb der Kette abspielen. Da dieselben nach dem Faraday'schen Gesetz der Stromintensität proportional sind, so können wir setzen $Q = qJt$ und bekommen daher, wenn c eine Constante bedeutet, die Gleichung $c.Q = c.q.J.t = E.J.t$ oder $E = c.q$. Der chemische Process, der in dem vorliegenden Fall in der Kette statt hat, ist die Auflösung von Zink zu wässriger Zinksulfatlösung und die Ausfällung einer äquivalenten Menge Kupfer aus Kupfersulfatlösung. Wenn diese chemischen

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 2. p. 429—444. 1851.

Vorgänge sich ausserhalb eines Stromkreises vollzögen, so würde eine gewisse Wärmemenge (wir wollen sie mit *Ed* und die chemische Wärme nennen) entstehen; diese Wärmemenge tritt in dem galvanischen Elemente nicht auf, wenn die Prozesse die electrolytischen Folgen (oder Ursachen) des Stromdurchganges sind, und W. Thomson hat aus theoretischen Deductionen gefolgert, dass alle chemische Wärme in Stroöarbeit übergehe; ich will mich im Folgenden kurz so ausdrücken: nach der Thomson'schen Theorie geht alle chemische Wärme (chemische Energie, Wärmetönung, Verbindungswärme) in electricische Energie (electricischen Strom) über. W. Thomson hat seine Schlüsse an Versuchen, welche von Joule angestellt waren und sich gerade auf das Daniell'sche Element bezogen, geprüft und innerhalb der möglichen Fehlergrenzen bestätigt gefunden. J. Thomsen hat neuerdings für das Daniell'sche Element derartige Beobachtungen in anderer Weise wiederholt und ist durch noch schärfere Messungen gleichfalls zu dem Resultat gekommen, dass im Daniell'schen Elemente alle chemische Energie in electricische übergehe.

Setzen wir $J.t$ gleich derjenigen Electricitätsmenge, welche aus Wasser 2 g Wasserstoff ausscheidet, so wird q gleich der Verbindungswärme einer Anzahl Gramme des betreffenden Ions, welche electrochemisch äquivalent sind 16 g Sauerstoff. Bezeichnen wir ferner die Verbindungswärme mehrerer Stoffe $A, B, C \dots$ bezogen auf electrochemisch äquivalente Mengen durch $(A, B, C \dots)$, so würde im Daniell'schen Element:

$$q = (Zn, O, SO_3 \text{ aq}) - (Cu, O, SO_3 \text{ aq})$$

sein. Danach können wir die Constante c bestimmen. Es ist $(Zn, O, SO_3 \text{ aq}) = 106\,000$, $(Cu, O, SO_3 \text{ aq}) = 56\,000$ Gramm-calorien.

Drücken wir aber alle Wärmetönungen aus in halben Kilogrammcalorien (Cal./2); setzen wir ferner die electromotorische Kraft des Daniell gleich 100, so wird $c = 1$, und daher werden E und q numerisch gleich. Diese bequemen Maasseinheiten sollen im Folgenden beibehalten werden.

Gegen die Thomson'sche Theorie, obschon sie durch die Daniell'sche und einige andere Kettencombinationen bewiesen zu sein scheint, habe ich vor einiger Zeit¹⁾ Widerspruch erhoben. Sie setzt stillschweigend voraus, dass chemische Energie eine mit mechanischer Arbeit wesentlich gleiche, d. h. unbeschränkt in sie verwandelbare Energieform sei. Nun sind uns Fälle bekannt, in welchen eben so gut wie in einer geschlossenen Kette alle Bedingungen dafür erfüllt sind, dass sich chemische Energie vollständig in mechanische Arbeit umsetzen könnte (z. B. bei den Explosionen einer Gaskraftmaschine); wir wissen aber, dass dies thatsächlich nicht eintritt, dass die potentielle chemische Energie, welche während eines chemischen Vorganges in andere Energieformen übergeht, sich ebenso verhält wie Wärme, welche dem schon gebildeten Verbindungsproducte von aussen zugeführt wird. In der That: die dissociirbaren Verbindungen (und dissociirbar sind in letzter Instanz wohl alle), speciell die in einen festen und einen flüssigen oder gasförmigen Körper zerfallenden Stoffe scheinen unbedingt die Annahme zu fordern, dass chemische Energie von der Energieform der Wärme ist, da man durch Zuführen einer der Verbindungsenergie gleichen Wärmemenge wieder den ursprünglichen Gehalt an potentieller Energie im System herbeiführen kann. Durch derartige Erwägungen war ich zu der Annahme gekommen, welche in meiner ersten auf den Gegenstand bezüglichen Publication stillschweigend zu Grunde gelegt ist, und, von ihr ausgehend, hatte ich weitere Schlüsse gezogen. Insbesondere den folgenden: Bei jedem chemischen Process, welcher innerhalb einer Kette (Zersetzungszelle) nach dem Faraday'schen Gesetz verläuft, geht ein Theil, aber auch nur ein Theil der Verbindungswärme in Stromarbeit über; der Rest der chemischen Wärme bleibt als solche im Element und macht einen Bestandtheil der sogenannten „Wärme durch secundäre Processe“ aus. Denjenigen Bruchtheil der chemischen Energie, welcher in Stromenergie verwandelt wird, will ich den electromotorischen

1) Braun, Sitzungsber. d. Naturf. Ges. zu Marburg. Mai 1878. — Wied. Ann. 5. p. 182. 1878.

Nutzeffect des Processes nennen. Er soll nach meinen früheren Betrachtungen um so geringer sein, je leichter die im electrolytischen Process entstehende oder zerfallende Verbindung durch die Wärme dissociirt wird.

Wenden wir diese Betrachtungen auf die Daniell'sche Kette an, so müsste ihre electromotorische Kraft bestimmt sein aus der Zahlengleichung:

$$(1) \quad D = x \cdot (\text{Zn, O, SO}_3 \text{ aq}) - y (\text{Cu, O, SO}_3 \text{ aq}),$$

wo x und y echte Brüche sind. Thatsächlich wissen wir aber aus den oben angeführten Messungen von Joule und Julius Thomsen, dass mit sehr grosser Annäherung auch:

$$(2) \quad D = (\text{Zn, O, SO}_3 \text{ aq}) - (\text{Cu, O, SO}_3 \text{ aq}),$$

ist, und aus Gleichung (2) hat man seither immer geschlossen, dass $x = y = 1$ sei, wie es die Thomson'sche Theorie verlangt. Ganz allgemein ist namentlich von Hrn. Exner auf Grund zahlreicher Messungen, insbesondere über Polarisirung, behauptet worden, dass stets die ganze Wärmetönung in electricische Energie übergehe.

Bestimmungen der Polarisirung schienen mir nicht sehr günstig zur Entscheidung der Frage; mehr Aussicht boten constante Ketten, welche nach dem Typus der Daniell'schen gebaut sind, und auf solche beziehen sich die im folgenden Aufsätze mitgetheilten Beobachtungen. Hier lassen sich die chemischen Processe, welche in Rechnung zu setzen sind, in vielen Fällen wirklich genau angeben. Wie weit Zufälligkeiten die Ergebnisse beeinflussen, lässt sich beurtheilen, wenn man die für verschiedene Ketten beobachteten electromotorischen Kräfte durch das Spannungsgesetz aufeinander bezieht. Ich theile deshalb die beobachteten electromotorischen Kräfte auch von solchen Combinationen mit, welche sich aus angegebenen anderen durch Rechnung würden ableiten lassen. Ich werde dann, vollständig von jeder theoretischen Vorstellung absehend, nur an der Hand der Thatsachen prüfen: 1) Ob die Zahlen mit der Thomson'schen Annahme übereinstimmen. 2) Da sich ergibt, dass dies jedenfalls nicht ohne weiteres möglich ist, ob man die Annahme aufrecht erhalten kann, dass wenigstens für eine

Anzahl chemischer Processe alle Wärme in Strom übergeht und für andere nur ein gewisser Bruchtheil. 3) Ob man die sich ergebenden Differenzen zwischen der Beobachtung und Thomson's Theorie dadurch erklären kann, dass andere chemische Processe (resp. mit wesentlich anderer Wärmetönung verlaufende) in der Kette vorgehen, als der Berechnung zu Grunde gelegt werden. 4) Ob es eine einfache und alle Beobachtungen befriedigende Erklärung gibt, und ich werde 5) gewisse Consequenzen derselben theils in diesem, theils in zwei anderen Aufsätzen experimentell prüfen.

I. Theil.

Die Beobachtungen.

§ 1. Beschaffenheit der Ketten. Materialien. Messungsmethoden.

Die eine Electrode des Elements nebst zugehöriger Flüssigkeit befand sich in einem kleinen Becherglase; in diesem hing ein abgesprengtes Probirröhrchen, welches die andere Electrode enthielt. Die untere Oeffnung des Röhrchens war mit Thierblase überbunden. Dasselbe Stück Membran wurde nur für je einen Versuch benutzt. Es wurde stets darauf geachtet, dass während der (meist sehr kurzen) Versuchsdauer keine störende Diffusion der Flüssigkeiten eintrat, vor allem, dass keine Lösung von demjenigen Electrodenmetall, welches durch das Metall der anderen Electrode ausgefällt werden würde, die letztere erreichen konnte. Dies lässt sich für eine kurze Versuchsdauer durch die Stellung der Electroden und passende Niveaudifferenzen der Flüssigkeiten leicht erreichen. Wo sich an deren Grenze (z. B. bei Combinationen wie Bleiacetat/Kupfersulfat) Niederschläge würden gebildet haben, wurden die Flüssigkeiten durch capillare Heber und geeignete leitende Flüssigkeiten getrennt; vielfach wurden Messungen nach beiden Beobachtungsarten angestellt. Bei Platin- und Goldsalzen wurde die Berührung mit thierischer Membran vollständig vermieden.

Die Lösungen waren hergestellt aus chemisch reinen Präparaten, jedenfalls waren etwaige Verunreinigungen von

solcher Beschaffenheit, dass sie keinen erheblichen Fehler bedingen konnten, z. B. so dass kein Metall sich in der Lösung befand, welches durch das Electrodenmetall chemisch ausgefällt wird. Ferner wurde ganz besonders darauf geachtet, dass die Lösungen keine freie Säure enthielten, da diese durch directen chemischen Angriff des Metalles leicht Aenderungen hervorbringen könnte. Es wurde eher eine kleine Quantität basischen Salzes zugelassen, dessen Gegenwart erfahrungsmässig keinen bemerkbaren Einfluss hat. Gold- und Platinchlorid waren Lösungen krystallisirter Salze (also noch Salzsäure in sog. molecularer Bindung, ähnlich wie Krystallwasser enthaltend).¹⁾ Bei allen Lösungen ist, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, eine Concentration gemeint, bei welcher ein halbes Aequivalent wasserfreies Salz sich im Liter Lösung befand (z. B. waren bei den Kupfersalzen 31,8 g metallisches Kupfer im Liter Lösung enthalten). Solche Lösungen sind bisweilen als normale oder mit $\frac{1}{1}$ bezeichnet; es wurden öfter auch andere, meist verdünntere Lösungen ($\frac{1}{10}$) untersucht.

Die Metalle waren chemisch rein, mit Ausnahme von Eisen. Bei diesem, welches in massiven Stücken nicht rein (kohlenstofffrei) zu bekommen ist, musste ich mich auf die im Handel vorkommenden reinsten Sorten (dünnster Clavierdraht) beschränken. Ein Unterschied im electromotorischen Verhalten zwischen Eisen und Stahl war nicht zu bemerken. Das Magnesium — obschon käufliches reinstes in Barren — enthielt vielleicht noch Spuren von Natrium. Die Metalle wurden stets unmittelbar vor dem Eintauchen sorgfältig mit reinem Smirgelpapier geputzt und waren für gewöhnlich nur so kurze Zeit mit der Lösung in Berührung, dass keine Aenderung in ihrem Glanze zu bemerken war. Meist ändert sich übrigens auch bei längerem Eintauchen und nach vollständiger Verwandlung der Metalloberfläche (z. B. durch Absetzen basischer Salze) die electromotorische Kraft nicht oder um nicht mehr, als auch durch Beobachtungsfehler oder andere Einflüsse erklärbar ist. Die Metalle waren, wenn

1) Diese innige Bindung ist daraus zu schliessen, dass krystallisirtes Goldchlorid sich ohne Abscheidung von Wasser oder Salzsäure reichlich in Nitrobenzol löst.

nicht ausdrücklich anders bemerkt, nicht amalgamirt, da die der Amalgamation entsprechende Wärmetönung nicht bekannt ist.

Um über den Einfluss absorbirter Luft ein Urtheil zu gewinnen, wurden in einer Reihe von Fällen, welche mir besonders wichtig erschienen, die Lösungen vor dem Versuch längere Zeit gekocht und durch kochendes Wasser wieder ungefähr auf die ursprüngliche Concentration gebracht. In einzelnen Fällen wurden auch in den kochenden Lösungen die Bestimmungen gemacht; natürlich ergaben sich dann andere electromotorische Kräfte; da aber auch diese Zahlen keine wesentlich anderen Schlussfolgerungen als die bei Zimmertemperatur gewonnenen zuliessen, so theile ich dieselben nicht mit.

Die electromotorischen Kräfte wurden gemessen 1) galvanometrisch, indem man die Kette und einen Normaldaniell einmal hintereinander, dann gegeneinander in denselben Stromkreis einschaltete. Die meisten Zahlen sind in mehreren Versuchsreihen und mit verschiedener, aber stets sehr kleiner Stromintensität bestimmt. Dieselbe betrug im Maximum etwa 1 Daniell in 2000 S.-E., war aber häufig auch nur der 10., selbst 50. Theil davon. Die Oberfläche der Electroden variierte von 30 bis etwa 250 qmm. Bei einzelnen Combinationen, welche sich nicht als polarisationsfrei erwiesen, resp. mit geänderter Stromrichtung verschiedene Polarisation ergaben, wurde statt des Daniells eine electromotorische Kraft benutzt, welche kleiner als diejenige der zu bestimmenden Kette war; der aus beiden Ketten resultirende Strom floss dann stets in dem zu untersuchenden Elemente im Sinne des Stroms der Combination (durch die Flüssigkeit vom negativen zum positiven Pol). Eine Reihe von Ketten wurde untersucht mit ersten Ausschlägen; speciell wurden leicht oxydirbare Metalle (Magnesium) nur einige Secunden durch eine passende Vorrichtung in die Lösung getaucht.

Die mit ersten Ausschlägen (welche nach etwa einer halben Secunde erreicht waren) erhaltenen Zahlen sind durch (!) bezeichnet. Häufig sind dieselben Combinationen mit ersten

Ausschlägen und mit dauerndem Strom untersucht. Das Galvanometer war stets unastasirt und entweder ein Wiedemann'sches, welches nach etwa zehn halben Schwingungen zur Ruhe kam, oder ein fast aperiodisches Siemens'sches mit Glockenmagnet. Die Galvanometer waren auf Proportionalität der Ausschläge mit den Stromintensitäten geprüft.

2) Fast sämtliche Combinationen wurden auch im offenen Stromkreise mit einem Thomson'schen, auf subjective Ablesung eingerichteten Electrometer untersucht. Elemente, welche bei galvanometrischer Messung für die benutzten schwachen Ströme nicht gut übereinstimmende Zahlen ergaben, zeigten meistens die gleichen Unregelmässigkeiten auch im offenen Stromkreise. Im allgemeinen liegen die electrometrisch bestimmten Werthe wohl ebenso häufig unter den im geschlossenen Kreise gefundenen, wie darüber (nur die Combinationen mit Gold- und Platinchlorid scheinen galvanometrisch stets kleinere Zahlen zu geben).

Wenn in den Tabellen mehrere Zahlen angegeben sind, so gehören dieselben meistens verschiedenen, vollständig von einander unabhängigen Versuchsreihen an. Ich theile häufig nur die extremen Werthe mit.

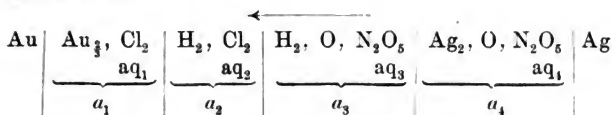
§ 2. Berechnungsweise.

Die meisten Wärmetönungen sind nur bekannt entweder für die trockenen oder für die in sehr viel Wasser (400 Molecüle) gelösten Verbindungen. Erfahrungsmässig bringt dann weiterer Wasserzusatz keine merkliche Wärmeentwicklung mehr hervor; meine normalen Lösungen entsprechen etwa 1 Molecül Salz in 100 Molecülen Wasser. Für die auf $\frac{1}{10}$ verdünnten Lösungen kann man daher unbedenklich die Lösungswärme in Wasser (statt der thatsächlich vorhandenen in einer schon Salz enthaltenden Lösung) in Rechnung setzen. Auch für die $\frac{1}{1}$ Lösungen wird der Fehler nicht erheblich sein, jedenfalls schien es mir für galvanometrische Messungen gerathener, lieber auf diese Weise einen kleinen Fehler zuzulassen, als durch zu starke Verdünnung sich mehr verdeckten Fehlern in Folge der Entstehung von Polarisation auszusetzen. In welcher Weise sich nach Thomson's

Theorie die electromotorische Kraft von denjenigen Combinationen, in welchen nur eine Säure vorkommt, ergibt, bedarf nach dem in der Einleitung Gesagten keiner Erörterung mehr.

Für Ketten dagegen, in welchen zwei Säuren oder noch eine oder mehrere trennende Flüssigkeiten enthalten sind, gestaltet sich die Rechnung etwas umständlicher. Ich will dieselbe an einem Beispiele erläutern. Es handele sich um die Combinationen $\text{Au} | \text{AuCl}_3 | \text{HCl} | \text{HNO}_3 | \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$. Sämmtliche Stoffe mögen sich in sehr verdünnter Lösung befinden.

Die Combination lässt sich etwas ausführlicher schreiben in der Form:



Dabei ist in folgender schematischer Weise verfahren:

1) Wir ordnen die Stoffe so, dass der positive Pol des Elementes die Reihe eröffnet.

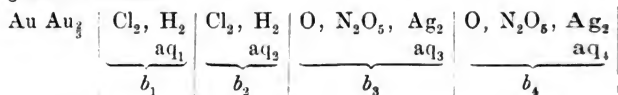
2) Jeden Electrolyten haben wir uns zerlegt gedacht in seine Atome oder solche Atomcomplexe, welche bei der Electrolyse keine Veränderung erfahren; die Anzahl Molecule des Lösungsmittels haben wir durch a_1 etc. bezeichnet. In a_1 speciell mag im vorliegenden Fall auch noch Salzsäure, welche sich wie Krystallwasser verhält, mit inbegriffen gedacht werden.

3) In jedem Electrolyten haben wir seinen electropositiveren Bestandtheil nach der Seite des positiven Kettenpoles gesetzt.

4) Ueberall sind electrochemisch äquivalente Mengen geschrieben. Diese bestimmen sich ohne Zweideutigkeit nach der durchgängigen Bedingung, dass an der gemeinschaftlichen Berührungsfläche zweier Electrolyte niemals durch den Strom freie Atome oder Atomcomplexe (wie N_2O_5 , SO_3) auftreten, resp. sich erhalten können. Jedes Ion des einen Electrolyten, welches sich an der Berührungsfläche

abscheidet, nimmt sozusagen von selbst aus dem angrenzenden Electrolyten die ihm chemisch zukommende Anzahl Molecüle des anderen Ions auf.

Denkt man sich nun einen Strom in der Richtung nach dem positiven Pol die obige Combination durchfliessend, so ist nach dem Durchgang der electrochemisch gemessenen Electricitätsmenge 1 das Element übergegangen in den folgenden Zustand:



Es seien nun mit $a_1 \dots b_1 \dots b_4$ bezeichnet die Wärmetönungen, welche entstehen würden durch die chemische Vereinigung derjenigen Atome, resp. Atomcomplexe, zu denen die betreffenden Buchstaben hinzugeschrieben sind. Eine Wärmetönung wird durch eine Klammer angedeutet, sodass wir z. B. schreiben:

$$b_4 = (\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{Ag}_2, aq_4).$$

Der Durchgang der Electricitätsmenge 1 hat dann im Element chemische Processe hervorgebracht, deren Wärmetönung q sich darstellt als:

$$q = \sum b - \sum a,$$

und dieses q ist nach Thomson's Theorie das Maass für die electromotorische Kraft der Kette. Für Wärmetönungen lassen sich aber schematisch die folgenden Formeln schreiben. Bezeichnen $\alpha, \beta, \gamma \dots$ Atome oder Atomcomplexe, welche bei der betreffenden Reaction keine Aenderung erleiden, so kann:

1) in $(\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots)$ die Reihenfolge der Glieder beliebig geändert werden.

$$\begin{aligned} 2) \text{ Es ist } (\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots) &= (\alpha, \beta) + (\widehat{\alpha}\beta, \gamma, \delta \dots) \\ &= (\alpha, \beta) + (\widehat{\alpha}\beta, \gamma) + (\alpha\beta\gamma, \delta \dots) \text{ etc.} \end{aligned}$$

und daher auch:

$$2_a) (\widehat{\alpha}\beta, \gamma, \delta \dots) = (\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots) - (\alpha, \beta).$$

Diese Sätze wenden wir auf den Ausdruck für q an, indem wir beachten, dass aq stets eine grosse Anzahl Wassermolecüle bezeichnet. Dann folgt zunächst:

und daher wird: $a_2 = b_1 = b_2; \quad a_4 = b_3 = b_4,$
 $-q = a_1 - b_2 + a_3 - b_4,$

Nun ist:

$$\begin{aligned} a_1 &= (\text{Au}_2^{\frac{3}{2}}, \text{Cl}_2, \text{aq}_1 + \text{HCl}) = \frac{3}{2}(\text{Au}, \text{Cl}_3, \text{HCl} + \text{aq}) \\ b_2 &= (\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{aq}_2) \\ a_3 &= (\text{H}_2, \text{O}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{aq}_3) = (\text{H}_2, \text{O}) + (\text{N}_2\text{O}_5, \text{aq}) \\ b_4 &= (\text{Ag}_2, \text{O}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{aq}_4) = (\text{Ag}_2, \text{O}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{aq}) + (\text{N}_2\text{O}_5, \text{aq}) \\ -q &= \frac{3}{2}(\text{Au}, \text{Cl}_3, \text{HCl aq}) + (\text{H}_2, \text{O}) - 2(\text{H}, \text{Cl}, \text{aq}) - (\text{Ag}_2, \text{O}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{aq}). \end{aligned}$$

Nach dem Satz (2a) überzeugt man sich leicht, dass man zu demselben Resultate kommt, wenn man die Lösung des Electrolyten so auffasst, als ob die Säure desselben mit dem Lösungswasser vereinigt wäre. Diese Bemerkung kürzt die Zurückführung der Berechnung auf bekannte Wärmetönungen wesentlich ab. Die Betrachtungen zeigen, warum z. B. Salpetersäure, zwischen ein Chlorid und ein Nitrat geschaltet, nicht dem Spannungsgesetz folgt.

Ein Element ist (theoretisch) unpolarisierbar, wenn man für q den entgegengesetzt gleichen Werth erhält bei umgekehrter Stromrichtung. Dies ist bei dem obigen der Fall. Lässt man eine der Säuren weg, so hört dies auf. Elemente, wie $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 | \text{HNO}_3 | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ sollten je nach der Stromrichtung verschiedene electromotorische Kraft haben. Für einen nur kurz andauernden Stromschluss (wenige Minuten) und schwachen Strom (2 D. in etwa 40 000 S.-E.) habe ich keinen Unterschied finden können, welcher über die möglichen Beobachtungsfehler ging; jedenfalls erreichte er nicht entfernt den aus den Wärmetönungen berechneten.

Man darf demnach wohl innerhalb der zu erreichenden Genauigkeitsgrenzen praktisch die Elemente vom Typus $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 | \text{HNO}_3 | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ mit den streng reversiblen $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 | \text{HNO}_3 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ identificiren. Je nachdem man der Rechnung die eine oder andere Anordnung zu Grunde legt, erhält man verschiedene Werthe und damit verschiedene Abweichungen der Beobachtung von der Theorie; von diesen werde ich nur die kleinsten Abweichungen für Schlüsse benutzen.

Ich möchte noch einen Punkt hervorheben: Ströme, in-

folge von Concentrationsunterschieden, können — wie man sich leicht überzeugt — nicht dadurch erklärt werden, dass die Lösungswärme eines Salzes verschieden ist, je nachdem es in eine bereits mehr oder weniger concentrirte Lösung aufgenommen wird. Hier sind vielmehr die von Helmholtz¹⁾ gegebenen Principien anzuwenden. Ebenso wenig könnte ein Strom, z. B. von einer Combination $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2|\text{Cu}$ direct aus Wärmetönungen abgeleitet werden.

§ 3. Finden die zur Berechnung angenommenen chemischen Processe auch thatsächlich in der Kette statt?

Um diese Frage zu beantworten, habe ich besondere Beobachtungsreihen über Polarisation der betr. Substanzen gemacht. Ströme von der ungefähren Stärke, resp. Stromdichtigkeit wie die zu den Messungen benutzten, flossen bis zu 24 Stunden und darüber z. B. durch eine Lösung von essigsaurem Blei ($\frac{1}{1}$ -Concentration) zwischen Bleielectroden. Es wurde getrennt die Polarisation sowohl an der Anode wie Kathode bestimmt und zu dem Ende die betr. Electrode durch eine geeignete Wippe einer dritten nicht benutzten Bleielectrode, die sich in einer Bleiacetatlösung von gleicher Concentration befand, gegenüber in einen Multiplicatorkreis geschaltet und der erste Ausschlag des Multiplicators beobachtet. Ob man aus dem Fehlen der Polarisation z. B. im angezogenen Falle schliessen darf, dass sich wirklich wieder neutrales essigsaures Blei an der Anode gebildet habe, scheint mir fraglich; jedenfalls aber wird es — und dies genügt — gestattet sein, anzunehmen, dass keine Substanzen sich gebildet haben, welchen eine merklich andere Wärmetönung zukommt als demjenigen Salz, welches die unbenutzte Electrode umgibt.

So weit ich Zahlen über Polarisation gebrauche, gebe ich dieselben gelegentlich später. Ich bemerke hier nur, dass ich bei den Acetaten von Blei, Zink und Kupfer, dem Nitrat von Silber, den Sulfaten von Zink und Kupfer sehr geringe Polarisation gefunden habe, nämlich nur etwa so viel, als auch durch Heterogenität an electrischen Differenzen bei

1) Helmholtz, Wied. Ann. 3. p. 201—216. 1878.

ihnen vorkommt. Dagegen gab Eisen in Eisensulfat (auch in Lösung, welcher Chlorammonium zugesetzt war) starke Heterogenitätsströme und erhebliche Polarisation (vgl. weiter unten). Gold und Platin in den Lösungen ihrer Chloride gaben Polarisation, mochte sich Metall oder Chlor an ihnen abscheiden; im ersteren Fall, wo sich Chlorür bildet, war die Polarisation schwächer und erreichte nicht so rasch ihren Maximalwerth, als wenn sich Chlor an der Electrode abscheidet.

§ 4. Tabellen.

Ich gebe zunächst die den Berechnungen zu Grunde gelegten Zahlen für die Wärmetönungen, so weit wie möglich nach J. Thomsen's Messungen.

Ich bemerke zu den Tabellen über die Ketten:

1) Der negative Pol einer Combination ist stets vorangestellt.

2) Für die Wärmetönungen sind fast immer in den Tabellen und bisweilen auch im Text, wenn kein Missverständniss zu befürchten war, nur die chemischen Zeichen gesetzt, also z. B. ZnSO_4 statt $(\text{Zn}, \text{O}, \text{SO}_3 \text{ aq})$. Ich habe ferner zur Abkürzung geschrieben z. B. PbAc statt $\text{PbAc}_2 = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

3) Zahlen, die derselben Beobachtungsreihe angehören, sind durch { zusammengefasst oder stehen in derselben Horizontalreihe.

Die benutzten thermochemischen Zahlen.

Die Zahlen beziehen sich auf so viel Gramme Substanz, als 2 g Wasserstoff electrochemisch äquivalent sind. Die Wärmetönungen sind angegeben in halben Kilogrammcalthorien (Cal./2).

Magnesium.

$(\text{Mg}, \text{Cl}_2 \text{ aq})$	374	
$(\text{MgCl}_2, \text{aq})$	72	Lösungswärme.
$(\text{Mg}, \text{O}, \text{H}_2 \text{O})$	300	Hydrat.
$(\text{Mg}, \text{O}, \text{N}_2\text{O}_3 \text{ aq})$	353	(Berthelot).
$(\text{Mg}, \text{O}, \text{SO}_3 \text{ aq})$	360	

Zink.

(Zn, O)	170,8	
$(\text{Zn}, \text{Cl}_2, \text{aq})$	226	
$(\text{Zn}, \text{O}, \text{SO}_3 \text{ aq})$	212	Bildung in wässriger Lösung.
$(\text{Zn}, \text{O}, \text{N}_2\text{O}_3 \text{ aq})$	205,2	" " " "
$(\text{Zn}, \text{O}, \text{Ac}_2 \text{ aq})$	202	Acetat " " "
$(\text{Zn SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2 \text{O}, \text{aq})$	-8,6	Lösungswärme des kryst. Sulfats.

Cadmium.

(Cd, Cl ₂ , aq)	192,6	
(CdCl ₂ , aq)	6	Lösungswärme.
(Cd, O, SO ₃ aq)	179	} Bildung in wässriger Lösung.
(Cd, O, N ₂ O ₅ aq)	172	
(Cd, O, Ac ₂ aq)	172 ¹⁾	
(CdSO ₄ . $\frac{8}{3}$ H ₂ O, aq)	5	Lösungswärme des kryst. Sulfats.

Eisen.

(Fe, Cl ₂)	164	
(Fe, Cl ₂ , aq)	199,8	Bildung in wässriger Lösung.
(Fe, O, SO ₃ aq)	186,4	„ „ „ „

Kupfer.

(Cu ₂ , Cl ₂)	131,6	
(Cu ₂ , Br ₂)	100	
(Cu, O)	74,2	
(Cu, Cl ₂ , aq)	125,4	Bildung in wässriger Lösung.
(Cu, Br ₂ , aq)	81,6	„ „ „ „
(Cu, O, SO ₃ aq)	112	„ „ „ „
(Cu, O, N ₂ O ₅ aq)	104,8	„ „ „ „
(Cu, O, Ac ₂ aq)	100,6	„ „ „ „
(CuSO ₄ . 5 H ₂ O, aq)	-5,4	Lösungswärme.

Blei.

(Pb, O)	100,6	
(Pb, O, N ₂ O ₅ aq)	136	} Bildung in wässriger Lösung.
(Pb, O, Ac ₂ aq)	131,6	
(Pb, O, SO ₃ aq)	147,6	Bleisulfat ganz niedergeschlagen.
(Pb, Cl ₂ , aq)	152	
(Pb, Cl ₂)	165,6	
(PbAc ₂ . 3 H ₂ O, aq)	-12,3	Lösungswärme des Acetats.

Silber.

(Ag ₂ , O)	11,8	
(Ag ₂ , O, N ₂ O ₅ aq)	33,6	Bildung in wässriger Lösung.
(Ag ₂ , O, SO ₃ aq)	40,8	„ „ „ „
(Ag ₂ , Cl ₂)	116,6	

Platin.

$\frac{1}{2}$ (Pt, Cl ₄ , HCl aq)	84,6
--------------------------------------------------------	------

Gold.

$\frac{1}{2}$ (Au, Cl ₃)	30,4
$\frac{1}{2}$ (Au, Cl ₃ , HCl aq)	42,4

1) Nach Analogie gleich derjenigen von (Cd, O, N₂O₅ aq) genommen, was namentlich bei der durchgängig kleinen Lösungswärme der Cadmiumsalze unbedenklich ist.

Andere thermochemische Zahlen.

(H ₂ , O)	136,8	Bild. fl.W. bei gew. Temp. aus Gasen. 1600 Mol. H ₂ O (Berthelot).
(SO ₃ , aq)	78,2	
(SH ₂ O ₄ , aq)	35,6	Product flüssig (Berthelot).
(N ₂ O ₅ , H ₂ O)	21,2	
(N ₂ H ₂ O ₅ , 640 aq)	30,4	
(H ₂ , Cl ₂)	88	
(H ₂ , Cl ₂ , aq)	157,2	
(C ₂ H ₄ O ₂ , aq)	0,3	

I. Schwefelsaure Salze.

	Electromotorische Kraft			
	Electrom.	Multipl.	berechn.	Diff.
Zn ZnSO ₄ CuSO ₄ Cu . . .	—	98,9	+ 100	— 1,1
Zn nicht amalg.	—	100	100	—
„ amalg.	—	—	—	—
Cd CdSO ₄ CuSO ₄ Cu . . .	67,4	68,5	+ 67,0	+ 0,4 bis + 1,5
Cd nicht amalg.	—	65,8	—	—
„ amalg.	—	67,1	—	—
„ „	—	—	—	—
CdSO ₄ $\frac{1}{10}$ CuSO ₄	70,0	—	—	—
CdSO ₄ $\frac{1}{10}$ CuSO ₄ $\frac{1}{10}$	67,3	—	—	—
Zn ZnSO ₄ CdSO ₄ Cd . . .	—	30,7	+ 33,0	— 2,3
Cd und Zn nicht amalg.	—	32,8	—	—
Zn amalg.	—	33,5 !	—	—
Cd und Zn amalg.	—	32,8	—	—
Mg MgSO ₄ CuSO ₄ Cu . . .	160,7	152,5 ! bis 157,1	+ 248	— 74 bis — 96
Mg längere Zeit eingetaucht . .	173,8	161,2	—	—
MgSO ₄ $\frac{1}{10}$ CuSO ₄	154,2 !	—	—	—
„ „	157,0	—	—	—
MgSO ₄ $\frac{1}{10}$ CuSO ₄ $\frac{1}{10}$	158,5	—	—	—
Mg MgSO ₄ CdSO ₄ Cd . . .	89,3 !	82,2 bis 88,1	+ 181	— 88 bis — 108
„ „	92,9	—	—	—
MgSO ₄ $\frac{1}{10}$ CdSO ₄ $\frac{1}{10}$	73 bis 86	—	—	—
Cd CdSO ₄ FeSO ₄ Fe . . .	9,3	6,1 bis 13,5	— 7,2	+ 13,3 bis + 20,7 ¹⁾
CdSO ₄ $\frac{1}{10}$ FeSO ₄ $\frac{1}{10}$	12,3	—	—	—

1) Eisen sollte negativer Pol sein, ist aber positiver Pol.

	Electromotorische Kraft			
	beobachtet		berechn.	Diff.
	Electrom.	Multipl.		
Cd CdSO ₄ HNO ₃ FeSO ₄ Fe ¹⁾	11,9	—	—	—
CdSO ₄ $\frac{1}{10}$ CdSO ₄ verd. FeSO ₄ .	6,5	6,7!	—	—
Zn ZnSO ₄ FeSO ₄ Fe	—	41,7!	+ 26	+ 14,3
	—	42,0!	—	bis 16
	36,5	38,1 bis	—	—
		40 ²⁾	—	—
ZnSO ₄ H ₂ SO ₄ FeSO ₄	—	40,3	—	—
	—	40,6	—	—
Fe FeSO ₄ H ₂ SO ₄ CuSO ₄ Cu	—	58,6	74,4	— 15,8
Zn ZnSO ₄ H ₂ SO ₄ Ag ₂ SO ₄ Ag	135,7	135,3	171,2	— 35,7 ³⁾
ZnSO ₄ $\frac{1}{10}$ Ag ₂ SO ₄	137,2	—	—	— 34,4 ³⁾
Cd CdSO ₄ H ₂ SO ₄ Ag ₂ SO ₄ Ag	103,4	103,6	138,2	— 34,7 ³⁾
Cu CuSO ₄ H ₂ SO ₄ Ag ₂ SO ₄ Ag	36,4	36,1	71,2	— 35,0 ³⁾
CuSO ₄ Ag ₂ SO ₄	33,6	—	—	— 37,6 ³⁾

II. Salpetersaure Salze.

Zn Zn(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂ Cu .	—	189,8	100,4	— 10,6
	—	188,6!	—	bis — 14
Zn(NO ₃) ₂ $\frac{1}{10}$ Cu(NO ₃) ₂ $\frac{1}{10}$. .	86,4	—	—	—
Cd Cd(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂ Cu .	—	165,1!	67,2	— 1,4
	—	165,8	—	—
Zn Zn(NO ₃) ₂ Cd(NO ₃) ₂ Cd .	—	124,0!	33,2	— 9,2
	—	124,0	—	—
Mg Mg(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂ Zn .	—	52,6! bis	148	— 95
		54,5!		—
Mg Mg(NO ₃) ₂ Cd(NO ₃) ₂ Cd .	—	80,7 bis 77	181	— 100
Mg Mg(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂ Cu .	—	135! bis	248	— 113 bis
		147!		— 101
Zn Zn(NO ₃) ₂ AgNO ₃ Ag . .	—	130 bis 133	171,6	— 41 bis
	—	127,4!	—	— 39 ⁴⁾
	—	126,8	—	— 44,3
				— 44,8

1) FeSO₄ frisch umkryst., galvanometrisch mit Zn Cd-El. verglichen.2) FeSO₄ frisch umkryst., galvanometrisch mit Zn Cd-El. verglichen.3) Ag₂SO₄ gesättigte Lösung (ca. 1 $\frac{1}{2}$ o/o).4) Zn(NO₃)₂-Lösung durch Auflösen von ZnCO₃ in HNO₃ bereitet.

	Electromotorische Kraft			
	beobachtet		berechn.	Diff.
	Electrom.	Multipl.		
Zn Zn(NO ₃) ₂ AgNO ₃ Ag . . .	120,7	—	—	—
	124,3 ¹⁾	—	—	—
Zn(NO ₃) ₂ HNO ₃ AgNO ₃ . . .	130,8	129,7	—	— 41
Zn(NO ₃) ₂ $\frac{1}{10}$ AgNO ₃ $\frac{1}{10}$. . .	122,3	—	—	— 49,3
	123,1	—	—	— 48,0
Cd Cd(NO ₃) ₂ AgNO ₃ Ag . . .	102,7	105,3 !	138,4	— 35,7
	—	105,2	—	— 33,2
	—	102,3	—	— 36,1
	—	97,6	—	— 40,8
Cd(NO ₃) ₂ $\frac{1}{10}$ AgNO ₃ $\frac{1}{10}$. . .	99,1	—	—	— 39,3
Cu Cu(NO ₃) ₂ AgNO ₃ Ag . . .	—	39,5	71,2	— 31,7
AgNO ₃ $\frac{1}{10}$. . .	—	39,9	—	— 31,3
AgNO ₃ $\frac{1}{10}$. . .	—	41,4 !	—	— 29,8
	—	41,6	—	— 29,6
Pb Pb(NO ₃) ₂ AgNO ₃ Ag . . .	—	85,7	102,4	— 16,7
	—	85,6	—	— 16,8
Pb(NO ₃) ₂ HNO ₃ AgNO ₃ . . .	—	85,2	—	— 17,2
Pb(NO ₃) ₂ $\frac{1}{10}$ AgNO ₃ $\frac{1}{10}$. . .	82,8	—	—	— 19,6

III. Essigsäure Salze.

Zn ZnAc CuAc Cu	—	96,4 !	100,8	— 3,6
Zn nicht amalg.	—	97,2	—	—
" " "	—	99,2	—	—
Zn amalg.	—	99,2	—	—
Cd CdAc CuAc Cu	—	67,4 bis 68,2	71,4 ²⁾	— 3,6
Zn ZnAc CdAc Cd	—	30,1 !	30	0
	—	30,5	—	—
Mg MgAc ZnAc Zn	—	73 ! bis 77,6 !	151 ³⁾	— 76
CdAc Cd	—	97,8	181	— 83
CuAc Cu	—	(150)	252	— 192
Zn ZnAc PbAc Pb	49,1	49,1 !	70	— 19
Zn ZnAc HNO ₃ PbAc Pb . . .	—	52,0	—	—
ZnAc $\frac{1}{10}$ PbAc	52,0	—	—	—
ZnAc $\frac{1}{10}$ PbAc $\frac{1}{10}$	52,0	—	—	—

1) Zn(NO₃)₂-Lösung aus krystallisiertem Salz.2) CdAc = Cd(NO₃)₂ gesetzt.3) MgAc = Mg(NO₃)₂ gesetzt.

	Electromotorische Kraft			
	beobachtet		berechn.	Diff.
	Electrom.	Multipl.		
Cd CdAc PbAc Pb	21,7	20,6 !	40,4	-18,7
" " " " " " " " " " " "	—	22,2	—	—
Cd CdAc HNO ₃ PbAc Pb	—	21,1	—	—
CdAc _{1/10} PbAc _{1/10}	21,7	—	—	—
Pb PbAc CuAc Cu	44,7	45,6 !	31,0	+14,0
Pb PbAc HNO ₃ CuAc Cu	—	46,4	—	—
" " " " " " " " " " " "	—	46,2	—	—
PbAc _{1/10} CuAc _{1/10}	45,4	—	—	—

IV. Chlormetalle.

Zn ZnCl ₂ CuCl ₂ Cu	—	96,6 ¹⁾	100,6	- 4,0
Zn nicht amalg.	—	97,2 ! ¹⁾	—	—
" " " " " " " " " " " "	—	98,7 ¹⁾	—	—
Zn amalg.	—	99,1 ! ¹⁾	—	—
" " " " " " " " " " " "	—	90,7 ! bis	—	—
Zn nicht amalg.	—	93,2 ! ²⁾	—	—
" " " " " " " " " " " "	—	91,7 ³⁾	—	—
" " " " " " " " " " " "	—	94,5 ⁴⁾	—	—
Cd CdCl ₂ CuCl ₂ Cu	—	69,5 !	67,2	+ 2,3
Cd nicht amalg.	—	69,4—69,8	—	—
Cd amalgamirt	—	67,3 !	—	—
" " " " " " " " " " " "	—	68,4	—	—
Zn ZnCl ₂ CdCl ₂ Cd	—	26,0	33,4	- 7,4
Cd amalg.	—	27,1	—	—
Zn auch amalg.	—	30,1	—	—
Mg MgCl ₂ ZnCl ₂ Zn	—	54 bis 57 !	148	-92 ⁵⁾
Mg MgCl ₂ CdCl ₂ Cd	—	82,8	181,4	-98,6 ⁵⁾
Mg MgCl ₂ CuCl ₂ Cu	—	152,9	248	-95 ⁵⁾

1) Das Kupfer überzieht sich rasch mit einer Schicht von Kupferchlorür.

2) Kupfer stets frisch eingetaucht.

3) Kupfer zwei Minuten lang in Lösung.

4) Zink frisch geputzt.

5) Mg stets frisch eingetaucht.

V. Jod- und Brommetalle.

	Electromotorische Kraft			
	beobachtet Electrom.	Multipl.	berechn.	Diff.
Zn ZnBr ₂ CuBr ₂ Cu	—	103,0	100,4	+ 2,6
	—	107,3 ¹⁾	—	+ 6,9
	—	108,1 ! ¹⁾	—	+ 7,7
Zn ZnBr ₂ CdBr ₂ Cd	—	23,0 !	33,2	—10,2
	—	23,2	—	—10,0
Zn ZnJ ₂ CdJ ₂ Cd	—	23,5 !	33,2	— 9,7
	—	23,8	—	— 9,4

VI. Combination mit Silbersalzen.

Zn ZnSO ₄ HNO ₃ AgNO ₃ Ag	—	137,5	171,6 ²⁾	—34,1
	—	138,1	—	—33,5
	139,3	139,1	—	—32,4
Cd CdSO ₄ HNO ₃ AgNO ₃ Ag	108,6	108,6	138,4	—29,8
CdSO ₄ ¹⁾ AgNO ₃ ¹⁾	104,6	—	—	—33,8
Cu CuSO ₄ HNO ₃ AgNO ₃ Ag	41,9	41,1	71,2	—29,7
	—	38,5	—	—32,7
CuSO ₄ ¹⁾ AgNO ₃ ¹⁾	39,7	—	—	—31,5
Fe FeSO ₄ HNO ₃ AgNO ₃ Ag	—	96,8	(166) ²⁾	—(69,6
	—	94,4	—	—(72)
FeSO ₄ ¹⁾ AgNO ₃ ¹⁾	98,0	—	—	—(68,4)
Pb PbAc ₂ ¹⁾ AgNO ₃ ¹⁾ Ag .	87,5	—	102,4 ⁴⁾	—14,9
Ag AgNO ₃ HNO ₃ AuCl ₃ Au	—	27,4	11,6 ⁵⁾	+15,8
	—	29,0 !	—	+17,4
AgNO ₃ ¹⁾ HNO ₃ AuCl ₃ . . .	20,9 bis 25,7	—	—	+ 9,3 bis 13,9
Zn ZnSO ₄ H ₂ SO ₄ HNO ₃ AgNO ₃ Ag	137,4 138,8	137,9 —	178,4 ⁶⁾ —	—40 —

Bei diesen Ketten, welche, mit Ausnahme der letzten, nicht streng reversibel sind, sind zur Berechnung diejenigen Wärmetönungen eingeführt, welche die denkbar kleinsten Differenzen zwischen Theorie und Beobachtung ergeben (cfr. p. 571).

1) Cu längere Zeit in Lösung gestanden.

2) ber.: Zn(NO₃)₂ — 2(AgNO₃).

3) ber.: Fe(NO₃)₂ — 2AgNO₃; Fe(NO₃)₂ = (Fe, Cl₂, aq) gesetzt.

4) ber.: Pb(NO₃)₂ — 2AgNO₃.

5) ber.: 2(AgNO₃) + 2(H, Cl, aq) — (H₂, O) — $\frac{2}{3}$ (AuCl₃).

6) ber.: ZnSO₄ — 2AgNO₃.

Dasselbe gilt von den Zahlen der folgenden Tabelle, Combinationen mit Bleisalzen enthaltend.

VII. Combinationen mit Bleisalzen.

	Electromotorische Kraft			
	beobachtet Electrom.	Multipl.	berechn.	Diff.
Zn ZnSO ₄ HNO ₃ PbAc Pb .	—	51,4 52,3	73,6 ¹⁾ —	—22,2 —21,3
HNO ₃ PbAc $\frac{1}{10}$.	49,9	—	—	—23,7
ZnSO ₄ $\frac{1}{10}$ HNO ₃ PbAc $\frac{1}{10}$. .	52,7	—	—	—20,9
Pb PbAc HNO ₃ CuSO ₄ Cu .	—	47,3	26,8 bis 24 ²⁾	+20 bis +23
	—	48,4	—	—
	—	47,6	—	—
PbAc $\frac{1}{10}$ HNO ₃ CuSO ₄ . . .	45,8	—	—	+19
Cd CdSO ₄ HNO ₃ PbAc Pb .	—	22,2	40,4 ³⁾	—18,2
Fe FeSO ₄ HNO ₃ PbAc Pb .	—	10,5 11,1	(68,2) ⁴⁾	—57

VIII. Combinationen mit Platinchlorid.⁶⁾

	Electromotorische Kraft				Wärmeg. des neg. Pols
	beobachtet Electrom.	Multipl.	berechn.	Diff.	
Zn ZnCl ₂ HCl PtCl ₄ Pt . .	150,3	131,3	141,4	+ 8,9	(ZnCl ₂) = 22,6
	—	122,3 !	—	—	
	—	130,0	—	—	
Zn ZnSO ₄ H ₂ SO ₄ PtCl ₄ Pt .	—	131,7	147,8 ⁵⁾	—16,1	(ZnSO ₄) = 21,2
ZnSO ₄ $\frac{1}{10}$ PtCl ₄ $\frac{1}{10}$	123 bis 130	—	—	—	
Cd CdCl ₂ HCl PtCl ₄ Pt . .	127,5	105,4 bis 112,4	108	+19,5	(CdCl ₂) = 192,6

1) ber.: Zn(NO₃)₂ — PbAc.

2) Je nachdem man rechnet: PbAc — Cu(NO₃)₂ = 26,8 oder: Pb(NO₃)₂ — CuSO₄ = 24.

3) ber.: Cd(NO₃)₂ — PbAc.

4) ber.: Fe(NO₃)₂ — PbAc. (Fe, O, N₂O₃ aq) = (Fe, Cl₂, aq) gesetzt.

5) ber.: (ZnSO₄) — (H₂O) + (H₂, Cl₂, aq) — $\frac{1}{2}$ (PtCl₄).

6) Die Comb. der Tab. VIII und IX sind von sämmtlichen diejenigen, bei welchen die electr. Kraft numerisch am nächsten der Wärmetönung des negativen Pols kommt; doch bleibt sie stets unterhalb der letzteren, wie die Vergleichung mit den Zahlen der letzten Spalte zeigt.

	Electromotorische Kraft				
	beobachtet		berechn.	Diff.	
	Electrom.	Multipl.			
Cd CdSO ₄ H ₂ SO ₄ PtCl ₄ Pt .	—	111,3	114,8 ¹⁾	— 3,5	(CdSO ₄)
CdSO ₄ $\frac{1}{10}$ PtCl ₄ $\frac{1}{10}$	108,7	—	—	— 6,1	= 179
Cu CuSO ₄ PtCl ₄ Pt	—	40,3	40,8 ²⁾	— 0,5	(CuCl ₂)
CuSO ₄ $\frac{1}{10}$ PtCl ₄ $\frac{1}{10}$	41,8	—	—	+ 1,0	= 125,4
Pb PbAc HNO ₃ PtCl ₄ Pt .	—	92,0 bis 93,7	71,8 ³⁾	+ 20	(PbN ₂ O ₆) = 136
Ag AgNO ₃ HNO ₃ PtCl ₄ Pt .	—	7,3! bis 14!	—30,6 ⁴⁾	+ 37 bis 44	(Ag ₂ N ₂ O ₆) = 33,6
Fe FeSO ₄ H ₂ SO ₄ PtCl ₄ Pt .	—	98,0	122,2 ⁵⁾	— 24,2	(FeSO ₄) = 186,4
Pt PtCl ₄ $\frac{1}{8}$ PtCl ₄ Pt	2,9	—	—	—	—

IX. Combinationen mit Goldchlorid.

	Electromotorische Kraft			
	beobachtet		berechn.	Diff.
	Electrom.	Multipl.		
Zn ZnCl ₂ HCl AuCl ₃ Au .				
ZnCl ₂ concentr.	158,3	152,2	—	—
„ normale Lösung	171,4	163,7	—	—
„ „ „ $\frac{1}{8}$ verd.	173,4	166,1	183,6	— 10,2
Zn ZnSO ₄ $\frac{1}{10}$ AuCl ₃ Au ⁶⁾ . .	—	—	—	—
	148,4 bis 157,1	—	—	—
Cd CdCl ₂ HCl AuCl ₃ Au .	143,3	133,5	150,2	— 6,9
	—	135,1	—	—
Cd CdSO ₄ AuCl ₃ Au ⁷⁾	132,3	—	—	—
Pt PtCl ₄ AuCl ₃ Au	13,5 bis 16,4	20,7	42,2	— 29 bis — 22

1) ber.: (CdSO₄) — (H₂O) + 2(H, Cl, aq) — $\frac{1}{2}$ (PtCl₄).2) ber.: (Cu, Cl₂, aq) — $\frac{1}{2}$ (Pt, Cl₄, aq).3) ber.: Pb(NO₃)₂ — (H₂O) + 2(H, Cl, aq) — $\frac{1}{2}$ (PtCl₄).4) ber.: 2(AgNO₃) + (H₂, Cl₂, aq) — (H₂O) — $\frac{3}{2}$ (AuCl₃).5) ber.: (FeSO₄) — (H₂O) + 2(HCl aq) — $\frac{1}{2}$ (PtCl₄).6) Gefäß und Capillarröhre mit verd. ZnSO₄-Lösung dazwischen.

7) Getrennt durch Capillarröhre.

II. Theil.

Discussion der Beobachtungen.

§ 5. Vorbemerkung. — Ketten mit Magnesium.

Zur Beurtheilung der Beobachtungszahlen, speciell des Werthes, welchen man einer Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten electromotorischen Kräften beilegen darf, erinnere ich zunächst daran, dass hier nur die absoluten Differenzen entscheiden, nicht etwa die Differenzen relativ zur ganzen electromotorischen Kraft. Im allgemeinen ist bei grossen, wie bei kleinen electromotorischen Kräften derselbe absolute Fehler wahrscheinlich, und daher sind z. B. Beobachtungszahlen, welche zwischen 4 und 8 liegen, ebenso zuverlässig und verwendbar, wie solche, welche zwischen 144 und 148 schwanken.

Die Ketten mit Magnesium, welche schwankende Werthe und sehr grosse (trotz der Schwankungen weit über die Beobachtungsfehler gehende) Abweichungen von der Thomson'schen Theorie zeigen, seien von vornherein von der Discussion ausgeschlossen. Es ist mir nicht gelungen, selbst in Lösungen, welche sicher keine Spur ungebundener Säure mehr enthielten, Magnesium einzuführen, ohne dass sich Gasentwicklung (Natriumgehalt?) zeigte. Die Zahlen, sowohl mit Multiplicator als mit Electrometer bestimmt, sind wohl aus diesem Grunde schwankend. Die Annahme, dass wirklich Magnesium in der Kette durch den Strom verbrannt werde, genügt nicht den Beobachtungen; es berechnete sich dann z. B. für $\text{MgSO}_4, \text{CuSO}_4$ ¹⁾ die Zahl 248, beobachtet ist 154 bis 174. Man könnte sich vorstellen, dass das Magnesium nur dazu diene, durch directe chemische Action Wasserstoff zu entwickeln, und dass dieser dann durch den Strom oxydirt werde; diese Annahme würde für die obige Combination den Werth 24,8 ergeben. Bei den Combinationen

1) Eine derartige Abkürzung zur Bezeichnung einer Kette werde ich mir öfter gestatten. Die Metalle der Electroden sind mit denen der Lösung identisch, eine Zweideutigkeit ist daher nicht möglich; ausführlicher müsste hier z. B. stehen $\text{Mg} | \text{MgSO}_4 | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$.

mit CdSO_4 und ZnSO_4 würde sie erfordern, dass Cd, resp. Zn negativer Pol des Elementes wären, während sie thatsächlich positiver Pol sind. Um auf die beobachtete Zahl zu kommen, müsste man schon eine derartige Vertheilung annehmen, dass etwa 63% eines Aequivalentes Magnesium und 37% eines electrochemischen Aequivalentes Wasserstoff durch den Strom oxydirt würden. Diese Annahme würde freilich auch die Zahlen für die Ketten $\text{MgSO}_4|\text{CdSO}_4$ (83) und $\text{MgSO}_4|\text{ZnSO}_4$ (60) mit der Thomson'schen Theorie in ziemlich befriedigende Uebereinstimmung bringen und erscheint dadurch wohl eher der Beachtung werth.

Hier ist jedoch Folgendes zu beachten: die Combinationen von ZnSO_4 , CuSO_4 und CdSO_4 unter einander sind in einem sehr guten Einklang mit Thomson's Theorie. Wählt man daher für die Wärmetönung (MgSO_4) einen Werth, welcher der beobachteten electromotorischen Kraft z. B. von $\text{MgSO}_4|\text{CuSO}_4$ genügt, so muss derselbe auch die Werthe der Ketten $\text{MgSO}_4|\text{CdSO}_4$ und $\text{MgSO}_4|\text{ZnSO}_4$ befriedigen. Es ist dies die nothwendige Folge des Spannungsgesetzes.

Ich gehe nun zur Discussion über.

§ 6. Die Thomson'sche Theorie lässt sich durch die Thatsachen widerlegen.

Diejenigen Elemente, welche combinirt sind aus den Sulfaten von Zink, Kupfer und Cadmium, zeigen, wie soeben erwähnt wurde und schon seit längerer Zeit bekannt ist, eine sehr gute Uebereinstimmung mit Thomson's Theorie. Das Gleiche gilt für die Acetate dieser drei Metalle.

Von diesen Ketten wollen wir ausgehen. Wir wollen für den Augenblick die Annahme machen, dass bei der electrolytischen Bildung der Sulfate, resp. Acetate von Zink, Kupfer und Cadmium alle chemische Energie in Stromarbeit verwandelt werde, und diese Annahme in ihre Consequenzen verfolgen. Ich beginne mit den Acetaten. Combinirt man die genannten drei Acetate mit essigsauerm Blei zu Elementen, so erhält man die Beobachtungszahlen:

Kette	Electr. Kraft	Wärmetönungen
ZnAc PbAc	49,1 bis 52,0	(ZnAc) = 202
CdAc PbAc	21,1 „ 22,2	(CdAc) = 172
PbAc CuAc	43,8 „ 46,4	(CuAc) = 100,6

Aus diesen Zahlen lässt sich bei der obigen Annahme berechnen, welche Wärmetönung dem PbAc in den Elementen beizulegen ist, damit die Beobachtungen befriedigt werden. Wir hätten:

$$\begin{aligned}
 (\text{ZnAc}) - (\text{PbAc}) &= 202 - (\text{PbAc}) = 49,1 \text{ bis } 52,0; \text{ daraus folgt } (\text{PbAc}) = 152,8 \text{ bis } 150 \\
 (\text{CdAc}) - (\text{PbAc}) &= 172 - (\text{PbAc}) = 21,1 \text{ „ } 22,2; \text{ „ „ „ } = 150,8 \text{ „ } 149,8 \\
 (\text{PbAc}) - (\text{CuAc}) &= (\text{PbAc}) - 100,6 = 44,7 \text{ „ } 46,4; \text{ „ „ „ } = 145,4 \text{ „ } 147,0
 \end{aligned}$$

Die beobachtete Wärmetönung für (Pb, Ac) ist aber nur 131,6, d. h. im Element müsste die Bildung von Bleiacetat eine grössere Stromarbeit hervorbringen, die Zersetzung eine grössere Stromarbeit verbrauchen als der Wärmetönung äquivalent ist, und zwar ist die Differenz 12,8 bis 21,2 Cal/2, was einer ebenso grossen Differenz in der electromotorischen Kraft ($D = 100$) entspricht und daher nicht aus Beobachtungsfehlern erklärt werden kann.

Es wäre aber noch denkbar, dass secundäre Processe sich an der Bleielectrode abspielten, und dass daher die der Rechnung zu Grunde gelegten Wärmetönungen nicht die im Element wirklich vor sich gehenden Processe repräsentirten. Beachten wir nun, dass Blei in den Combinationen mit ZnAc und CdAc positiver Pol ist, dagegen mit CuAc zusammengestellt negativer Pol, so müssten die Processe so beschaffen sein, dass sie mit grösserer Wärmetönung verliefen als (Pb, Ac), gleichgültig ob sich Bleiacetat zersetzt (Blei ausgeschieden wird), oder ob es sich bildet (resp. Blei aufgelöst wird). Die Möglichkeit solcher Processe erscheint a priori sehr gering. Sie wird experimentell widerlegt durch die Beobachtungen über Polarisation. Ströme von der bei den Versuchen benutzten Intensität brachten selbst nach 24 stundenlangem Fliessen (obschon die Electrode, an welcher sich Essigsäure abschied, ganz dunkel und klebrig geworden war) keine Polarisation hervor, welche den Betrag von 0,001 D.

erreichte. Hier würde aber verlangt eine momentan eintretende Polarisation von 0,13 bis 0,21 D.

Zu qualitativ denselben, quantitativ aber noch auffälligeren Resultaten gelangt man, wenn man von den Sulfaten des Zinks, Cadmiums und Kupfers ausgeht, und diese mit Silbersulfat zu Elementen combinirt.

Es finden sich für deren electromotorische Kräfte die folgenden Werthe:

Electromotorische Kraft.

	beobachtet	berechnet nach	
		W. Thomson	Differenz
Zn ZnSO ₄ Ag ₂ SO ₄ Ag	137,4	171,2	— 34,4
Cd CdSO ₄ Ag ₂ SO ₄ Ag	103,5	138,2	— 34,7
Cu CuSO ₄ Ag ₂ SO ₄ Ag	33,6	71,2	— 37,6

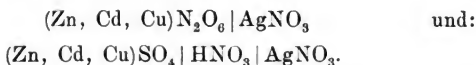
Die sämtlichen electromotorischen Kräfte sind erheblich kleiner, als sie nach Thomson's Theorie sein sollten; wir können nun, etwa aus dem Werth für die Kette Zn | ZnSO₄ | Ag₂SO₄ | Ag, ausrechnen, wie gross die Verbindungswärme (Ag₂, O, SO₃ aq) sein müsste, um die beobachtete electromotorische Kraft 137,4 zu liefern, wenn wir annehmen, dass die Verbindungswärme (Zn, O, SO₃ aq) vollständig in Stromarbeit übergeht. Es ergibt sich dann dieselbe zu 74,6 Cal/2. Diese Zahl befriedigt gleichzeitig ziemlich genau auch die Werthe der beiden anderen angeführten Ketten, was wiederum nur die Folge des Spannungsgesetzes ist. Die beobachtete Verbindungswärme (Ag₂, O, SO₃ aq) beträgt in Wirklichkeit nur 40,8 Cal/2, und die Annahme, dass (Zn, O, SO₃ aq) vollständig in Stromenergie übergehe, würde demnach die weitere Consequenz haben, dass bei der Bildung von Ag₂SO₄ mehr, nämlich fast das Doppelte an electrischer Energie erzeugt würde, als der Verbindungswärme äquivalent ist. Diesem Schluss zu entgehen, gibt es bei der gemachten Annahme keinen Ausweg; speciell die Hypothese, dass an der Silberelectrode andere Processe stattfänden, als zur Berechnung angenommen waren, ist hier vollständig unzureichend.

Ich habe mich nämlich experimentell überzeugt, dass für meine schwachen galvanischen Ströme Silber in Ag₂SO₄-

Lösung, mag es Anode oder Kathode sein, keine Polarisirung besitzt, welche selbst nach stundenlangem Stromschluss den Werth von 0,003 D. überschreitet. Zur Erklärung der hier vorliegenden Differenzen zwischen der Beobachtung und der Thomson'schen Theorie würde aber eine momentan eintretende Polarisirung gefordert, welche für die Einzelpolarisation an Silber als Kathode in Silbersulfatlösung 0,4 D. betragen müsste. Dieser Werth ist nach Thomson's Theorie schon deshalb nicht möglich, weil er den grössten Werth, den die Gesamtpolarisation von Ag_2SO_4 -Lösung überhaupt (nämlich zwischen nicht oxydirbaren Electroden) liefern kann, um nahezu 100 Proc. übersteigt.

Die Annahme, dass in den Combinationen der Sulfate und Acetate von Zink, Kupfer und Cadmium die ganze chemische Energie der einzelnen, an den Electroden sich abspielenden Processe in Stromarbeit übergehe, führt also in ihren Consequenzen zu unlöslichen Widersprüchen.

Zu dem gleichen Schluss führen die Combinationen der Sulfate von Zink, Cadmium und Kupfer mit Silbernitrat und mit Bleiacetat, wenn die Ketten durch Einschaltung der betr. Säuren als streng reversible angeordnet werden. Dass die chemische Energie der Nitate von Zink, Cadmium und Kupfer nicht vollständig in Stromenergie verwandelbar ist, folgt aus den Combinationen:



§ 7. Bemerkungen über den Einfluss des Amalgamirens und der Concentration.

Ich möchte noch auf einen Punkt hinweisen, um auch die letzten Bedenken zu zerstreuen. Bei den Ketten $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$; $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{CdSO}_4 | \text{Cd}$ ist zwischen hinreichend bestätigten Beobachtungen und der Thomson'schen Theorie eine nahezu absolute Uebereinstimmung, welche die Möglichkeit eines Zufalles fast auszuschliessen scheint.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich aber, dass diese

Uebereinstimmung nicht so gross ist, als sie auf den ersten Blick scheint. Denn

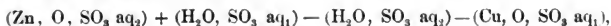
1) beziehen sich die electrischen Messungen fast stets auf die amalgamirten Metalle Zn und Cd, in der Rechnung werden aber die nicht bekannten Amalgationswärmen nicht berücksichtigt. Für die nicht amalgamirten Metalle ist aber:

	beob.	ber.	Diff.
ZnSO ₄ CuSO ₄	98,9	100	— 1,1
CdSO ₄ CuSO ₄	68,5	67,4	+ 1,1
ZnSO ₄ CdSO ₄	30,7	33,0	— 2,3

Die Differenzen gehen über die bei diesen Ketten vorkommenden zufälligen Schwankungen hinaus.

2) werden die Messungen meistens in concentrirten Lösungen vorgenommen, wie dies auch J. Thomsen¹⁾ gethan hat. Der Berechnung dagegen werden die Wärmetönungen für sehr verdünnte Lösungen zu Grunde gelegt. Nun müsste für Ströme, welche durch die Flüssigkeit vom negativen zum positiven Pol fliessen, die Concentration am negativen Pol zwar ohne Einfluss sein, nicht aber diejenige am positiven; vielmehr ist für beide Salze die Lösungswärme zu rechnen für diejenige Anzahl Wassermoleküle, die auf ein Salzmoecül kommen am positiven Pol. Die Erfahrung zeigt aber, dass die Concentration beider Salzlösungen in Betracht kommt; sie ergibt ferner, dass mit zunehmender Verdünnung am negativen Pol die electromotorische Kraft wächst, sowohl

1) Bei ihm enthielt die Schwefelsäure auf 1 Theil Schwefelsäurehydrat 18 bis 36 Theile Wasser (100 bis 200 Molecüle); die Kupfervitriollösung war gesättigt, d. h. wenn man 3 Theile Wasser auf 1 Theil kryst. Salz rechnet, so enthielt sie etwa 40 Molecüle Wasser. Strenger müsste man daher bei Thomsen rechnen:



wo $\text{aq}_2 = 100$ bis 200; $\text{aq}_1 = 40$ ist. Die mittleren Summanden sind unbedenklich zu vernachlässigen. Zahlenangaben über die Grösse des letzten Summanden fehlen; jedenfalls ist $(\text{Cu}, \text{O}, \text{SO}_3 \text{ aq}_1)$ positiv grösser als $(\text{Cu}, \text{O}, \text{SO}_3 \text{ aq}_2)$, sodass durch Berücksichtigung hiervon der berechnete Werth etwas kleiner ausfallen würde.

bei ZnSO_4 , als bei CdSO_4 ; umgekehrt bei Verdünnung am positiven Pol abnimmt (also in ihrem Sinne gleichfalls wächst). Zufällig ist aber für ZnSO_4 und CuSO_4 die Lösungswärme negativ, für CdSO_4 positiv, und ich habe mich in freilich nur qualitativen Versuchen überzeugt, dass auch die Mischungswärmen concentrirter und verdünnter Lösungen von demselben Vorzeichen sind, wie die Lösungswärmen selbst. Ströme infolge von Concentrationsunterschieden können daher auch nicht in der durch die electriche Ueberführung (d. h. Mischung) hervorgebrachten Wärmetönung ihr Aequivalent haben¹⁾, vielmehr muss man der Concentration in anderer Weise Rechnung tragen, nämlich so, wie es Helmholtz zuerst gezeigt hat. Es ist mit anderen Worten die Arbeit der Ueberführung in diesen Elementen vernachlässigt; die Concentrationsunterschiede bedingen, von den extremsten Fällen abgesehen, etwa eine electromotorische Kraft von 0,03 D. Diese Vernachlässigung trifft auch die Berechnungen, welche ich für die von mir untersuchten Combinationen ausgeführt und in den Tabellen mitgetheilt habe. Zur Controle des dadurch möglichen Fehlers sind häufig noch die $\frac{1}{10}$ -Lösungen untersucht und angegeben worden. An den qualitativen Resultaten ändert sich durch diese Vernachlässigung nichts, an den schliesslichen quantitativen Ergebnissen nicht soviel, dass die strengere Durchführung für den Augenblick lohnend erschien.

§. 8. Es gibt Ketten, deren electromotorische Kraft kleiner ist, als Thomson's Theorie verlangt, andere, in denen sie dagegen grösser ist.

Ich gehe zur Besprechung einiger anderen Elemente über. Eine Durchmusterung der Tabellen lässt erkennen, dass bei einer Reihe von Ketten die beobachtete electromotorische Kraft kleiner ist als die berechnete. Es gehören dahin alle Combinationen von Nitraten unter einander, ferner alle Combinationen mit Silbernitrat oder Silbersulfat. Es

1) Vgl. auch Paalzow Pogg. Ann. Jubelbd. p. 647. 1874. In der von ihm gefundenen Combination $\text{ZnSO}_4 \text{ HCl ZnAc}_2 \text{ ZnSO}_4$ bringt jede Diffusion nur Temperaturniedrigung hervor.

finden sich darunter eine ganze Reihe von Elementen, für welche der Verdacht einer irgendwie in Betracht kommenden Polarisation ausgeschlossen ist.

Bei einer anderen Gruppe dagegen ist die beobachtete electromotorische Kraft höher als die berechnete, man würde also aus solchen Ketten mehr Stromarbeit gewinnen als der Differenz der Verbindungswärmen äquivalent ist. Es ist dies der Fall z. B. in denjenigen Elementen, in welchen Blei negativer Pol ist, und wo, wie bei $\text{PbAc}|\text{CuSO}_4$, Polarisation ausgeschlossen ist. Es gehören ferner dahin die Combinationen von ZnSO_4 und CdSO_4 mit FeSO_4 . Von besonderem Interesse ist die Kette $\text{CdSO}_4|\text{FeSO}_4$. In dieser sollte, da die Wärmetönung $(\text{FeSO}_4) > (\text{CdSO}_4)$ ist, das Eisen negativer Pol und der absolute Werth der electromotorischen Kraft 7,2 sein; statt dessen ist es positiver Pol, und die electr. Kraft ist beobachtet zwischen 6 und 12. Nun ist zwar Eisen in Eisensulfat nicht polarisationsfrei, wenn es als positiver Pol dient, d. h. wenn sich Eisen an ihm abscheidet; es entwickelt sich vielmehr durch secundäre Wasserzersetzung Wasserstoff, und damit tritt gleichzeitig Polarisation auf; scheidet sich am Eisen Säure aus, so ist die Polarisation viel geringer. Da aber die Werthe für die Ketten $(\text{Cu, Zn, Cd, Fe})\text{SO}_4$ sehr nahezu dem Spannungsgesetz sich fügen (z. B. $\text{ZnSO}_4|\text{FeSO}_4 = 38$; $\text{FeSO}_4|\text{CuSO}_4 = 58,6$; die Summe also 96,6 statt 98,9) während doch in einigen derselben Eisen positiver, in anderen negativer Pol ist, so kann in dieser secundären Polarisation nicht der ausreichende Grund für die Erscheinung gesucht werden. Dazu kommt, dass ich in sehr häufig wiederholten Beobachtungen der Combination $\text{CdSO}_4|\text{FeSO}_4$ sowohl galvanometrisch als electrometrisch stets sofort mit dem Stromschluss dieselbe Richtung des Stromes (Fe pos. Pol) fand, während die secundäre Polarisation sich in merklicher Weise erst allmählich bildet.

Endlich finden sich auch noch Ketten in den Tabellen, für welche beobachteter und berechneter Werth leidlich übereinstimmen; z. B. $\text{ZnCl}_2|\text{PtCl}_4$, $\text{ZnCl}_2|\text{AuCl}_3$. Von diesen werde ich an einer anderen Stelle zeigen, dass sie der sprechendste Beweis gegen die Thomson'sche Theorie sind.

§ 9. Wie lassen sich die Beobachtungen zusammenfassen?

Will man den Thatsachen gerecht werden, so bleiben nur zwei Wege übrig:

Entweder man verzichtet vollständig auf eine Beziehung der electromotorischen Kräfte zu den Verbindungswärmen und nimmt soviel Einzeldaten, als Einzelbeobachtungen vorliegen. Dass aber gar kein Zusammenhang zwischen beiden vorhanden sei, dagegen spricht, auch wenn man sich ausschliesslich auf den Boden der Thatsachen stellt, der ganze Verlauf der gesammten Beobachtungen.

Oder man muss die Annahme machen, dass von jedem der chemischen Processe, die sich an den Polen der untersuchten Ketten abspielen, nur ein constanter Bruchtheil der zugehörigen Wärmetönung in electriche Energie verwandelbar ist. Bezeichnet man mit q_1 und q_2 die Wärmetönungen der beiden chemischen Processe, welche sich an dem negativen, resp. positiven Pol der (möglichst einfach gebaut gedachten) Kette abspielen, bezogen auf electrochemisch äquivalente Mengen; bedeuten ferner x und y zwei ächte Brüche, endlich e die electromotorische Kraft der Kette ($D = 100$), so ist:

$$x \cdot q_1 - y \cdot q_2 = e.$$

Von den Brüchen x und y hatte ich früher auf theoretischem Wege geschlossen, dass sie um so grösser seien, je höher die Dissociationstemperatur der entstehenden oder sich zersetzenden Verbindung liege. Genügt die Erfahrung dieser Auffassung?

a) Sämmtlichen Beobachtungen genügt die Annahme, dass x und y ächte Brüche seien, d. h. es kommt unter sämmtlichen Beobachtungen kein Fall vor, wo die electromotorische Kraft einer Combination den Werth q_1 erreichte, also gleich der Wärmetönung am negativen Pol würde. (cfr. Tab. VIII.)

b) Wir haben gesehen, dass auch für diejenigen Ketten, in welchen sehr nahezu $e = q_1 - q_2$ ist, aus anderen gleichberechtigten Combinationen geschlossen werden muss, dass x und y ächte Brüche sind, welche nur zufällig und nur nahezu die Gleichung: $x \cdot q_1 - y \cdot q_2 = q_1 - q_2$ erfüllen.

c) Während nach der Thomson'schen Annahme, welche nur das Endresultat des ganzen in der Kette verlaufenden chemischen Processes betrachtet (dessen calorisches Maass $q_1 - q_2$ ist) keine Kette existiren dürfte, deren electromotorische Kraft grösser als $q_1 - q_2$ ist, folgt dies als ein a priori wahrscheinlicher, jedenfalls möglicher Fall aus den von mir angestellten theoretischen Betrachtungen, wie ich in der That diese Folgerung auch ausgesprochen habe, ehe mir bestätigende Thatsachen bekannt waren. Meine späteren und oben mitgetheilten Messungen haben eine Anzahl solcher Ketten kennen gelehrt. Diese sind: $\text{CdSO}_4 | \text{FeSO}_4$; $\text{ZnSO}_4 | \text{FeSO}_4$; $\text{PbAc} | \text{CuAc}$; $\text{PbAc} | \text{CuSO}_4$; $\text{CdCl}_2 | \text{CuCl}_2$; $\text{ZnBr}_2 | \text{CuBr}_2$; $\text{AgNO}_3 | \text{AuCl}_3$; $\text{ZnCl}_2 | \text{PtCl}_4$; $\text{CdCl}_2 | \text{PtCl}_4$; $\text{PbAc} | \text{PtCl}_4$; $\text{AgNO}_3 | \text{PtCl}_4$. Einige dieser Elemente leiten nicht ohne Polarisation und würden daher noch eine speciellere Discussion verlangen. Doch möchte ich hier Details bei Seite lassen, und ich darf dies um so eher, als ich in einem zweiten Aufsatze noch eine Reihe vollständig einwurfsfreier Combinationen zu den schon unter den angeführten enthaltenen hinzufügen werde. Ich kann mit Bestimmtheit behaupten: Es existirt eine ganze Anzahl polarisationsfreier Ketten, für welche die in ihnen sich abspielenden Prozesse vollständig bekannt sind, und welche mehr electriche Energie liefern, als der resultirenden Wärmetönung dieser Prozesse äquivalent ist. Denken wir uns eine derartige Kette mit sammt ihrem Schliessungsbogen von einem für Wärme undurchlässigen Gefäss umgeben; nehmen wir ferner an, es sei dafür gesorgt, dass alle electriche Energie sich in mechanische Arbeit umsetzt und daher keine Joule'sche Wärme entsteht: so müsste eine solche Kette, indem sie mechanische Arbeit leistet, sich gleichzeitig durch ihren eigenen Strom abkühlen. — Wir kennen heutigen Tages eine ganze Anzahl sogenannter endothermischer Reactionen, d. h. chemischer Processes, welche unter Wärmeschwund von selber verlaufen. Diesen können wir an die Seite stellen galvanische Ketten, in welche von selber Processes vor sich gehen, die gleichzeitig Arbeit und Kälte liefern. Wie die Thomson'sche Theorie sich mit diesen abfinden will, ist mir nicht ersichtlich. Da-

gegen sind sie eine willkommene Bestätigung für meine Ansichten.

d) Es fragt sich endlich, ob auch eine Beziehung der Brüche x und y , der electromotorischen Nutzeffecte, zur Dissociationstemperatur der Verbindungen nachweisbar ist. In der That hat sich auch eine solche in einer auffallenden Weise bei den Combinationen von AgNO_3 , PtCl_4 und AuCl_3 ergeben. Den Wärmetönungen nach folgen sich diese Verbindungen in der Reihe: Pt, Au, Ag. Den Beobachtungen kann man aber nur genügen durch die Annahme, dass von der Bildungswärme (AgNO_3) ein viel grösserer Bruchtheil in Strom übergeht als von (PtCl_4) und (AuCl_3). Die Reihenfolge der in Strom verwandelten Wärmemengen entspricht genau derjenigen der Wärmebeständigkeiten. Auf genauere numerische Angaben, auch für andere Verbindungen, welche bei Temperaturen dissociiren, die uns zugänglich sind, komme ich in einem zweiten Aufsatze zurück.

§ 10. Grenzwerthe für den electromotorischen Nutzeffect.

Die Brüche x und y lassen sich aus den Beobachtungen nicht berechnen, da stets eine Gleichung zu wenig gegeben ist. Wählt man aber Combinationen, wie solche mit AgNO_3 oder Ag_2SO_4 , sodass die Wärmetönung des einen Poles möglichst klein ist, so lassen sich wenigstens die Grenzen angeben, innerhalb deren sie liegen müssen. Mit diesen so berechneten Brüchen umgekehrt den aus den anderen Combinationen folgenden Gleichungen genügen zu wollen, hat keinen Zweck, da, der Natur der Gleichungen gemäss, dies stets möglich ist. Eine so erzielte Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten electromotorischen Kräften würde keinen Schluss auf die Richtigkeit der Hypothese gestatten. Dagegen ist zu bemerken, dass schon kleine Beobachtungsfehler oft einen sehr erheblichen Fehler in der Bestimmung der Brüche nach sich ziehen, sodass auch die Berechnung ihrer Grenzen nicht sehr genau ausfallen kann. Ich gebe für eine Anzahl von Wärmetönungen diejenigen Brüche an, welche man erhält, wenn man für

(Ag_2SO_4), resp. $2(\text{AgNO}_3)$ den Bruch y der Reihe nach 1, $\frac{1}{2}$, 0 setzt.

Grenzwerte der electromotorischen Nutzeffecte für Sulfate und Nitrate in wässriger Lösung.

Ag_2SO_4	ZnSO_4	FeSO_4	CdSO_4	CuSO_4
y	x	x	x	x
1	0,83	0,814	0,809	0,68
0,5	0,73	0,705	0,696	0,49
0	0,64	0,596	0,581	0,32

$\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_6$	PbN_2O_6	ZnN_2O_6	CdN_2O_6	CuN_2O_6
y	x	x	x	x
1	0,875	0,78	0,777	0,702
0,5	0,752	0,70	0,684	0,542
0	0,628	0,62	0,581	0,382

Die in Stromenergie verwandelten Wärmemengen ($x \cdot q_1$), wie sie sich den Brüchen $y = 1; 0,5; 0$ zuordnen, sind für die Sulfate in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Ag_2SO_4 ($q_2 = 40,8$)	ZnSO_4 ($q_1 = 212$)	FeSO_4 ($q_1 = 186,4$)	CdSO_4 ($q_1 = 179$)	CuSO_4 ($q_1 = 112$)
y	$y \cdot q_2$	$x \cdot q_1$	$x \cdot q_1$	$x \cdot q_1$
1	40,8	176	151,8	144,8
0,5	20,4	156	131,4	124,4
0	0	136	111	104

Man ersieht aus der Tabelle, dass z. B. von der Verbindungswärme ZnSO_4 höchstens 83%, von CuSO_4 höchstens 68% in electrische Energie übergehen können. Auf Methoden, diese Brüche direct zu bestimmen und auf weitere Folgerungen werde ich in einer zweiten Abhandlung zurückkommen und endlich einige calorimetrische und damit zusammenhängende Beobachtungen bald in einem weiteren Aufsatze mittheilen.

Strassburg i. E., Phys. Inst. März 1882.

II. *Die Theorie des Mikrotelephons; von Victor Wietlisbach.*

Die Theorie der telephonischen Uebertragung von Schall-schwingungen wurde in dem Falle, dass ein gewöhnliches magnetisches Telephon als Sender sowohl wie als Empfänger, im ersteren Falle als magnetoelectrischer, im anderen als electromagnetischer Apparat benutzt wird, von den Herren Helmholtz¹⁾ und H. F. Weber²⁾ allgemein entwickelt. Bisher fehlte die allgemeine Theorie für den Fall, dass als Sender ein Mikrophon verwendet wird, wo die Stromwellen nicht durch Induction einer vibrirenden Eisenlamelle erzeugt werden, sondern wo durch Schwankungen eines eingeschalteten variablen Widerstandes (gewöhnlich ist es ein Kohlenwiderstand mit loser Contactfläche), der die Leitung durchfliessende Strom verstärkt oder geschwächt wird. Hr. Hermann Aaron³⁾ hat die Theorie in dem speciellen Falle entwickelt, dass Mikrophon und Telephon im nämlichen geschlossenen Stromkreise sich befinden, und dass die Widerstandsschwankungen im Mikrophon verschwindend klein gegen den Gesamtwiderstand der Leitung sind. Infolge dessen fallen dann auch die Stromstärkeschwankungen, verglichen mit der Intensität des Ruhestromes, verschwindend klein aus. Das ist aber ein Fall, der in der Praxis wohl immer vermieden wird. Da sucht man mit einer gegebenen Stromstärke den möglich grössten Effect zu erzielen und verwendet Stromschwankungen, die z.B. beim Blake-Transmitter bis das Zehnfache des Ruhestromes J_0 ausmachen. Nach der wahrscheinlich irrigen Ansicht der englischen Erfinder der make-and break Transmitter soll in denselben geradezu die Stromstärke zwischen den Werthen 0 und J_0 variiren.

Ich fand es deshalb wünschenswerth, diese Lücke auszufüllen, namentlich auch in Hinsicht auf die Verwendung des Telephons zu physikalischen Messungen. Bei den bis

1) Helmholtz, Wied. Ann. 5. p. 448. 1878.

2) H. F. Weber, Vierteljahrsschr. d. Zürich. Naturf. Ges. 1878.

3) H. Aaron, Wied. Ann. 5. p. 403. 1879.

jetzt ausgeführten Messungen dieser Art, zuerst von mir¹⁾, dann von einer grossen Anzahl anderer²⁾, wird das Telephon an die Stelle des Dynamometers oder Galvanometers in die Brücke der Wheatstone'schen Drahtcombination eingeschaltet, um auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein alternirender Ströme oder rasch verlaufender Ströme zu prüfen. Je empfindlicher das Telephon für electriche Stromschwankungen und das Ohr für schwache Geräusche ist, um so schärfer wird dieser Nachweis ausfallen. Man kann aber das Telephon direct für Messung der Grösse von Stromschwankungen benutzen und dadurch seine Brauchbarkeit sehr erweitern, wenn man die Empfindlichkeit desselben regulirt. Es bieten sich hierzu verschiedene Mittel. Dasjenige, welches ich als das bequemste und ausgiebigste ausgewählt habe, besteht in der Veränderung der Intensität des magnetischen Feldes. Das letztere wird nicht erzeugt durch einen permanenten Magnet, sondern durch einen Electromagnet. Ein Stab ganz weichen Eisens ist seiner ganzen Länge nach von Drahtwindungen umgeben. Zur Erzeugung des magnetischen Feldes wird ein Strom von gemessener Stärke durch die Windungen geschickt, und wenn die Magnetisirungsfuction des Eisenstabes bekannt ist, lässt sich sofort aus der an einem Galvanometer abgelesenen Stromstärke die Intensität des magnetischen Feldes und die Empfindlichkeit des Telephons, welches in dieses magnetische Feld gestellt wird, berechnen. Zur Bestimmung der Intensität ganzschwacher Stromschwankungen, wie ich sie gegenwärtig ausführe, zur Untersuchung des Zusammenhanges gewisser Eigenschaften des electriche Zustandes der Erdoberfläche und ihrer Atmosphäre mit kosmischen Erscheinungen leistet dieses ganz einfache Instrument unschätzbare Dienste und wird, wie ich hoffe, auch in vielen anderen Fällen sich recht brauchbar erweisen.

Ich entwickle jetzt die allgemeine Theorie des Mikrotelephons, sowohl für den Fall, dass Sender (Mikrophon) und Empfänger (Telephon) im gleichen Stromkreise liegen.

1) Wietlisbach, Berl. Monatsber. p. 278. 1879.

2) E. Less, Wied. Ann. 15. p. 80. 1882.

als wenn sie in getrennten Stromkreisen sich befinden, die aber gegenseitig starke electrodynamische Induction aufeinander ausüben, und behalte mir vor, die Resultate oben erwähnter Untersuchung mitzutheilen, sobald die Zeit es gestattet.

I. Mikrophon und Telephon liegen im gleichen Stromkreise.

Es werde ein geschlossener Kreis vorausgesetzt, gebildet durch ein Mikrophon, eine galvanische Kette und ein Telephon.

Es soll bedeuten:

E die electromotorische Kraft der benutzten Kette,

J die in einem bestimmten Zeitmomente circulirende Stromstärke,

W der dazu gehörige Widerstand,

Q das electrodynamische Potential des Stromkreises auf sich selbst mit Einschluss des Potentials der von der Telephonspirale magnetisirten Eisenstücke auf diese Spirale selbst.

Ferner seien I_0 , W_0 Stromstärke und Widerstand für den Fall, dass das Mikrophon sich in Ruhe befindet, sodass:

$$E = J_0 W_0, \quad J = J_0 + j, \quad W = W_0 + w,$$

also j und w die Schwankungen von Stromstärke und Widerstand während der telephonischen Uebertragung sind.

Das allgemeine Inductionsgesetz liefert die Gleichung:

$$JW = E - Q \frac{\partial J}{\partial t} \quad \text{oder} \quad dJ + \frac{JW - E}{Q} dt = 0.$$

An diese Gleichung müssen wir folgende Bemerkung knüpfen: Sind $J_1 W_1$, $J_2 W_2$ zwei Wellensysteme, welche der Gleichung genügen, dann ist:

$$J = J_1 + J_2; \quad W = W_1 + W_2$$

keine Lösung der Gleichung. Das Gesetz der einfachen Superposition gilt nicht, die Grösse der Abweichung ist von der Ordnung $j_1 w_2 + j_2 w_1$ und kann durch die späteren Formeln bestimmt werden. Die Richtigkeit dieses Satzes beweist die Erfahrung, welche lehrt, dass Klänge, die sehr verschiedene Wellensysteme enthalten, schlecht wiedergegeben werden, und dass durch Vergrösserung des Widerstandes die Uebertragung undeutlicher wird.

Die vorliegende Differentialgleichung ist geeignet zur Integration nach der Methode der Variation der Constanten. Die Lösung hat die Form:

$$J = e^{-\int \frac{W}{Q} dt} \left[C + \int \frac{E}{Q} e^{\int \frac{W}{Q} dt} dt \right].$$

Wir betrachten die Uebertragung einer einfachen harmonischen Welle mit der Schwingungszahl n . Dann ist:

$$W = W_0 + A \cos 2\pi n t,$$

und:

$$\begin{aligned} J &= e^{-\frac{1}{Q} \int (W_0 + A \cos 2\pi n t) dt} \left[c + \frac{E}{Q} \int e^{\frac{1}{Q} \int (W_0 + A \cos 2\pi n t) dt} dt \right] \\ &= e^{-\left[\frac{t W_0}{Q} + \frac{A}{2\pi n Q} \sin 2\pi n t \right]} \left[C + K \frac{E}{Q} \int e^{\frac{t W_0}{Q} + \frac{A \sin 2\pi n t}{2\pi n Q}} dt \right]. \end{aligned}$$

Die noch ausstehende Integration kann nur mit Hülfe von Reihenentwicklungen geleistet werden. Man erhält:

$$\begin{aligned} &\int e^{\frac{t W_0}{Q}} \left[1 + \frac{A \sin 2\pi n t}{2\pi n Q} + \frac{1}{1 \cdot 2} \left(\frac{A \sin 2\pi n t}{2\pi n Q} \right)^2 + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} \left(\frac{A \sin 2\pi n t}{2\pi n Q} \right)^3 + \dots \right. \\ &= \frac{Q}{W_0} e^{\frac{t W_0}{Q}} + \frac{A}{2\pi n Q} \frac{\frac{W_0}{Q} \sin 2\pi n t - 2\pi n \cos 2\pi n t \frac{t W_0}{Q}}{\left(\frac{W_0}{Q} \right)^2 + (2\pi n)^2} + \\ &+ \frac{1}{4} \left(\frac{A}{2\pi n Q} \right)^2 \left[\frac{Q}{W_0} e^{\frac{t W_0}{Q}} - \frac{\frac{W_0}{Q} \cos 4\pi n t + 4\pi n \sin 4\pi n t \frac{t W_0}{Q}}{\left(\frac{W_0}{Q} \right)^2 + (4\pi n)^2} e^{\frac{t W_0}{Q}} \right] \\ &+ \frac{1}{24} \left(\frac{A}{2\pi n Q} \right)^3 \left[\frac{3 \frac{W_0}{Q} \sin 2\pi n t - 2\pi n \cos 2\pi n t}{\left(\frac{W_0}{Q} \right)^2 + (2\pi n)^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\frac{W_0}{Q} \sin 6\pi n t - 6\pi n \cos 6\pi n t}{\left(\frac{W_0}{Q} \right)^2 + (6\pi n)^2} \right] e^{\frac{t W_0}{Q}} + \dots \end{aligned}$$

Die Reihe convergirt sehr rasch wie die kleine Grösse $(A/2\pi n Q)^m$. Die Integrationsconstanten C und K bestimmt man aus der Bedingung, dass für $A = 0$, $J = J_0$. Daraus folgt:

$$C = 0; \quad K = 1,$$

sodass:

$$J = e^{-\frac{A}{2\pi n Q} \sin 2\pi n t} \frac{E}{Q} \left\{ \frac{Q}{W_0} + \frac{A}{2\pi n Q} \frac{\frac{W_0}{Q} \sin 2\pi n t - 2\pi n \cos 2\pi n t}{\left(\frac{W_0}{Q}\right)^2 + (2\pi n)^2} \right\} + \dots$$

Die resultierende Welle ist ebenfalls rein periodisch von der Schwingungszahl n , aber sie bildet keine harmonische Welle mehr. Es wird deshalb, wie die Erfahrung bestätigt, die Klangfarbe immer verändert. Die Veränderung ist von der Ordnung $1: A/2\pi n Q$.

Für den Fall, dass $A/2\pi n Q$ sehr klein ist, findet man als Glieder erster Ordnung:

$$+ \sin 2\pi n t \left[\frac{E}{Q} \frac{W_0}{Q} \frac{A}{2\pi n Q} \frac{1}{\left(\frac{W_0}{Q}\right)^2 + (2\pi n)^2} - \frac{E}{Q} \frac{Q}{W_0} \frac{A}{2\pi n Q} \right] \\ - \cos 2\pi n t \frac{E}{Q} \frac{A}{2\pi n Q} \frac{2\pi n}{\left(\frac{W_0}{Q}\right)^2 + (2\pi n)^2}.$$

Diese bestimmen eine harmonische Welle:

$$j = B \cos (2\pi n t + \delta), \quad \text{wo } \tan \delta = \frac{2\pi n Q}{W_0}, \\ B = \frac{J_0 A}{W_0} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\pi^2 n^2 Q^2}{W_0^2}}},$$

in Uebereinstimmung mit dem Resultate des Hrn. Aaron.

Die vorliegende telephonische Uebertragung, wo Mikrophon und Telephon im gleichen Stromkreise sich befinden, ist dadurch charakterisirt, dass die tiefen Töne gegenüber den hohen immer bevorzugt werden und nur durch ganz kleine Amplituden eine Veränderung der Klangfarbe vermieden werden kann.

II. Mikrophon und Telephon liegen in zwei getrennten Stromkreisen.

Wir setzen folgenden bei jeder telephonischen Uebertragung auf einer Linie vorkommenden Fall voraus:

Ein Mikrophon befinde sich mit einer galvanischen Kette und den dicken Drahtwindungen einer Inductionsspirale in einem geschlossenen Stromkreise. Ein Telephon ist in einem anderen geschlossenen Stromkreise eingefügt, der die dünnen

Drahtwindungen der Inductionsspirale, den Leitungsdraht und eventuell Fallklappen auf dem Vermittlungsamte der Telephonanstalt enthält. Es sollen bedeuten:

a) Für den Stromkreis, der das Mikrophon enthält:

W der Widerstand dieses Kreises,

J die Stromstärke in demselben,

E die electromotorische Kraft der eingeschlossenen galvanischen Kette, welche als constant vorausgesetzt wird.

Q das electrodynamische Potential dieses Kreises auf sich selbst mit Einschluss des Potentials der von dem Kreise magnetisirten Eisenstücke (in der Inductionsspirale des Mikrophons) auf diesen Kreis.

b) Für den geschlossenen Stromkreis, der das erregte Telephon enthält:

W_1 der Widerstand dieses Kreises,

J_1 die in demselben erregte Stromstärke,

Q_1 das electrodynamische Potential des Kreises auf sich selbst mit Einschluss des Potentials der von dem Kreise magnetisirten Eisenmassen (in der Inductionsspirale des Mikrophons, dem Telephon und den Fallklappen des Vermittlungsamtes) auf diesen Kreis selbst.

Endlich soll R das gegenseitige electrodynamische Potential der beiden Stromkreise aufeinander in der Inductionsspirale des Mikrophons bedeuten.

Zur Bestimmung der Stromstärken J und J_1 liefert das allgemeine Inductionsgesetz die beiden Gleichungen:

$$(JW - E) + Q \frac{dJ}{dt} + R \frac{dJ_1}{dt} = 0,$$

$$J_1 W_1 + Q_1 \frac{dJ_1}{dt} + R \frac{dJ}{dt} = 0.$$

Wir setzen wie oben:

$$J = J_0 + j, \quad W = W_0 + w, \quad E = J_0 W_0$$

und betrachten die Uebermittlung einer einzelnen harmonischen Schwingung, bemerken uns aber zum voraus, dass das Gesetz der einfachen Superposition nicht genau für die Stromstärke j gilt, wie wir oben gesehen haben, wohl aber kann es wieder zur Anwendung kommen für die Stromstärken J_1 ,

auf die es doch hauptsächlich ankommt. Wir setzen für den Ton mit der Schwingungszahl n :

$$w = A e^{2\pi i n t}$$

und werden dann auch die Grössen j und J_1 in complexen Werthen erhalten. Die reellen Theile aller drei Grössen werden einander entsprechen und ebenso die imaginären.

Wir setzen für die Lösungen der Differentialgleichungen die folgenden Formen voraus:

$$j = a e^{2\pi i n t} + b e^{4\pi i n t} + c e^{8\pi i n t} + \dots$$

$$J_1 = \alpha e^{2\pi i n t} + \beta e^{4\pi i n t} + \gamma e^{8\pi i n t} + \dots$$

Zur Bestimmung der Coëfficienten:

$$a, b, c, \quad \alpha, \beta, \gamma, \dots$$

ergeben die obigen Gleichungen, welche jetzt lauten:

$$J_0 w + j W_0 + j w + Q \frac{\partial j}{\partial t} + R \frac{\partial J_1}{\partial t} = 0,$$

$$J_1 W_1 + Q_1 \frac{\partial J_1}{\partial t} + R \frac{\partial j}{\partial t} = 0,$$

die Beziehungen:

$$\begin{aligned} A \cdot J_0 + (W_0 + Q 2\pi i n) a + R 2\pi i n \alpha &= 0, \\ R 2\pi i n a + (W_1 + Q_1 2\pi i n) \alpha &= 0, \\ A \cdot a + (W_0 + Q 2\pi i n) b + R 2\pi i n \beta &= 0, \\ R 2\pi i n b + (W_1 + Q_1 2\pi i n) \beta &= 0, \\ A \cdot b + (W_0 + Q 2\pi i n) c + R 2\pi i n \gamma &= 0, \\ R 2\pi i n c + (W_1 + Q_1 2\pi i n) \gamma &= 0. \end{aligned}$$

Daraus, wenn zur Abkürzung:

$$U = 2\pi i n A \cdot R,$$

$$V = A(W_1 + 2\pi i n Q_1),$$

$$W = 4\pi^2 n^2 (R^2 - Q Q_1) + W_0 W_1 + 2\pi i n (W_0 Q_1 + W_1 Q)$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned} a &= J_0 \left(-\frac{V}{W} \right), & \alpha &= J_0 \left(\frac{U}{W} \right), \\ b &= J_0 \left(-\frac{V}{W} \right)^2, & \beta &= J_0 \left(\frac{U}{W} \right)^2, \\ c &= J_0 \left(-\frac{V}{W} \right)^3, & \gamma &= J_0 \left(\frac{U}{W} \right)^3. \end{aligned}$$

Um die Intensität des Stromes in den beiden Kreisen zu finden, müssen wir von obigen Coëfficienten die Moduln bestimmen. Es genügt dies für die Grössen U/W und V/W zu thun. Wir setzen:

$$\frac{U}{W} = \frac{A \cdot R}{M} e^{i\varphi}; \quad \frac{V}{W} = \frac{A}{M} \left(Q_1 e^{i\varphi} + \frac{W_1}{2\pi n} e^{i\sigma} \right).$$

Es ist dann:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{-4\pi^2(R^2 - Q Q_1) + \frac{W_0 W_1}{n^2}}{2\pi \left(\frac{W_0}{n} Q_1 + \frac{W_1}{n} Q \right)} = -\cot \sigma.$$

$$M^2 = \left[2\pi n (R^2 - Q Q_1) + \frac{W_0 W_1}{2\pi n} \right]^2 + (W_0 Q_1 + W_1 Q)^2.$$

Die Coëfficienten werden jetzt:

$$\begin{aligned} a &= -\frac{E}{W_0} \frac{A}{M} \left[Q_1 e^{i\varphi} + \frac{W_1}{2\pi n} e^{i\sigma} \right]; & \alpha &= \frac{E}{W_0} \frac{A R}{M} e^{i\varphi}, \\ b &= +\frac{E}{W_0} \frac{A^3}{M^3} \left[Q_1 e^{i\varphi} + \frac{W_1}{2\pi n} e^{i\sigma} \right]^2; & \beta &= \frac{E}{W_0} \frac{A^3 R^2}{M^3} e^{2i\varphi}, \\ c &= -\frac{E}{W_0} \frac{A^3}{M^3} \left[Q_1 e^{i\varphi} + \frac{W_1}{2\pi n} e^{i\sigma} \right]^3; & \gamma &= \frac{E}{W_0} \frac{A^3 R^3}{M^3} e^{3i\varphi}, \end{aligned}$$

und die Stromintensitäten:

$$\begin{aligned} j &= \frac{E}{W_0} \frac{A}{M} \left\{ \left(\frac{W_1}{2\pi n} e^{i\sigma} + Q_1 e^{i\varphi} \right) e^{2\pi i n t} \right. \\ &\quad \left. + \frac{A}{M} \left(\frac{W_1}{2\pi n} e^{i\sigma} + Q_1 e^{i\varphi} \right)^2 e^{4\pi i n t} \dots \right\}. \\ J_1 &= \frac{E}{W_0} \frac{A}{M} R \left\{ e^{2\pi i n t + \varphi i} + \frac{A}{M} R e^{4\pi i n t + 2\varphi i} \dots \right\}. \end{aligned}$$

Die Reihen convergiren sehr rasch, sodass für gewöhnlich das erste Glied genügende Genauigkeit gibt.

Dann erhalten wir wiederum eine harmonische Welle. Es wird:

$$\begin{aligned} j &= a e^{2\pi i n t} = \frac{J_0 A}{M} \left(\frac{W_1}{2\pi n} e^{i\sigma} + Q_1 e^{i\varphi} \right) e^{2\pi i n t}, \\ J_1 &= \alpha e^{2\pi i n t} = \frac{J_0 A}{M} R e^{i\varphi + 2\pi i n t}. \end{aligned}$$

Man sieht, dass es auch in diesem Falle unmöglich ist, die Veränderung der Klangfarbe im Telephon ganz zu ver-

meiden. Aber man kann dasselbe auf ein Minimum reduciren, indem man dafür sorgt, dass $QQ_1 - R^2$ einen kleinen positiven Werth hat von der gleichen Ordnung wie $W_0 W_1 / 4\pi^2 n^2$. Dann wird die Amplitude so gut wie ganz von der Schwingungszahl unabhängig, und die Phase wird verschwindend klein.

Je nachdem $QQ_1 - R^2 \geq W_0 W_1 / 4\pi^2 n^2$, werden die tiefen oder hohen Töne begünstigt. Man hat es sogar in der Hand, durch passende Wahl der Widerstände und der Wickelung für specielle Zwecke den einen oder anderen Fall hervorzurufen.

Ist obige Bedingung erfüllt, so bleibt auch das Gesetz der einfachen Superposition der Wellensysteme in Gültigkeit. Die Abweichung von J_1 beträgt näherungsweise $AR/M < A/(W_0 + W_1)$, eine Grösse, welche gegen 1 jedenfalls verschwindet. In der Praxis hat sie den Werth 0,02 bis 0,005. Die bisherigen Ergebnisse lassen sich kurz so zusammenfassen:

Die Anwendung von Mikrophon und Telephon im gleichen Stromkreise hat folgende Nachtheile:

1. Nur für ganz kleine Amplituden erhält man eine günstige Uebertragung. Werden sie aber so gross, dass j/J_0 und w/W_0 gegen 1 nicht mehr verschwinden, so gilt das Gesetz der Superposition der einzelnen einfachen Wellen nicht mehr, und die tiefen Töne werden gegenüber den hohen bevorzugt.

2. Die Grösse der übertragenen Amplitude ist umgekehrt proportional dem Widerstande des Kreises.

Die Anwendung von Mikrophon und Telephon in getrennten Stromkreisen bietet folgende Vortheile:

1. Das Gesetz der Superposition der einzelnen einfachen Wellen bleibt in Gültigkeit, sobald $(QQ_1 + R^2) - W_0 W_1 / 4\pi^2 n^2$ klein ist.

2. Man hat es in der Hand, die Klangfarbe so gut wie ganz unverändert zu erhalten für beliebig grosse Amplituden.

3. Die Abhängigkeit der Grösse der Amplituden vom Widerstande des Telephonkreises kann innerhalb gewisser Grenzen beliebig regulirt werden.

Zur Vergleichung der Güte der mikrophonischen und rein telephonischen Uebertragung hat man für den Fall, dass

das Mikrophon ebenfalls harmonische Wellen überträgt für das Verhältniss der Amplituden A (Mikrophon) und A (Telephon):

$$\frac{A}{A} = + \frac{1}{2\pi n},$$

und der Phasen μ und τ , $\operatorname{tg} \mu = -\cotg \tau$.

Während bei der telephonischen Uebertragung unter allen Umständen immer die hohen Töne mehr zur Geltung kommen, gestattet die Anwendung des Mikrophons, eine Anordnung zu erzielen, wo die Klangfarbe so gut wie ganz erhalten bleibt, oder wo die hohen Töne mehr begünstigt werden oder die tiefen. Dies ist eine sehr schätzbare Eigenschaft des Mikrophons.

Durch dasselbe Mittel lässt sich auch die Phase zu gleicher Zeit beliebig klein machen.

Zürich, im April 1882.

III. Ueber Prismenbeobachtungen mit streifend einfallendem Licht und über eine Abänderung der Wollaston'schen Bestimmungsmethode für Lichtbrechungsverhältnisse; von F. Kohlrausch.

Als Erkennungsmittel für die Richtung eines Lichtstrahls im Prisma pflegt man entweder und meistens die bekannte Minimumstellung Fraunhofer's oder den von Meyerstein angewandten senkrechten Austritt des Strahles oder endlich die Reflexion eines Strahles in sich selbst zu benutzen, welche dem Abbe'schen Spectrometer zu Grundeliegt.

Als eine vierte Stellung, welche wie die letztgenannte den Vortheil bietet, keines Spaltes zu bedürfen und daher mit jedem drehbaren Theilkreise ausführbar zu sein, kann man noch die Stellung des streifenden Eintritts des Strahles verwenden. Man stellt eine nicht zu schmale Lichtquelle (Na-, Li-, Tl-Flamme) so auf, dass die Hinterfläche des Prismas streifend getroffen wird, und beobachtet die Lichtgrenze, welche man durch die Vorderfläche sieht.

Nun aber hat ja der streifend eingetretene Strahl im Prisma dieselbe Richtung wie der Grenzstrahl, der im Prisma an der Hinterfläche eine totale Reflexion erleidet. An Stelle des streifend einfallenden Lichtes lässt sich also auch solches benutzen, welches im Innern des Prismas gespiegelt wird. Zu diesem Zwecke lässt man das Licht durch die dritte Fläche auf die Hinterfläche fallen. Am bequemsten ist dabei, wenn diese dritte Fläche, wie gewöhnlich, matt geschliffen ist und dadurch das Licht diffus macht. Anderenfalls bedeckt man sie mit einem stark durchscheinenden Papier. Die Einstellung findet dann, wie oben, mit einem auf unendlich accommodirten Fernrohr auf die scharfe Grenze zwischen mehr und weniger hell statt, welche die beginnende totale Reflexion bezeichnet.

Das letztgenannte Verfahren hat freilich für das Prisma selbst keine praktische Bedeutung, wohl aber eine weitere Anwendbarkeit. Denn wenn das Brechungsverhältniss des Prismas bekannt ist, so kann man nun einen anderen zu bestimmenden Körper, der nur eine einzige ebene Fläche zu haben braucht, hinter das Prisma kleben, resp. von einer Flüssigkeit einen Tropfen mit einem etwas ausgehöhlten Deckglase aufbringen und aus dem nunmehrigen Grenzwinkel der totalen Reflexion das Brechungsverhältniss dieser Substanz ableiten.

Dies ist im Princip das bekannte Wollaston'sche Verfahren mit seinen Vortheilen, aber hier im Gegensatz zu der Ausführung durch Wollaston in einer Gestalt, welche durch die Einstellung auf die geometrische Grenze der totalen Reflexion der grössten Genauigkeit fähig ist. So bequem und so einfach wie die Beobachtung im Totalreflectometer¹⁾, bei welcher gleichfalls die Einstellung auf die Grenze angewendet wurde, ist allerdings die Prismenmethode nicht, weder in der Einstellung des Objectes noch in der Berechnung des Resultates; sodass man bei oft vorkommender Bestimmung dem Totalreflectometer den Vorzug geben wird. Auch wird natürlich der häufige Gebrauch ein Prisma aus schweren Glase verletzen.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 4. p. 1. 1878.

Andererseits hat die Prismenmethode den Vortheil, dass sie auf jedes Spectrometer, ja auf jeden drehbaren Theilkreis angewendet werden kann, vor welchem man ein Fernrohr fest aufstellt. Einer grösseren Genauigkeit ist dieselbe ferner aus dem Grunde fähig, weil die Temperatur auf das Prisma einen viel kleineren Einfluss ausübt als auf die im Totalreflectometer angewandte Flüssigkeit. Auch verfügt man im schweren Glase über eine Substanz von grösserem Brechungsverhältniss, als es die in hinreichender Menge zu Gebote stehenden Flüssigkeiten besitzen; man kann also das Verfahren weiter ausdehnen. Der stark brechende Flüssigkeitstropfen, mittels dessen man den zu bestimmenden Körper anklebt, ist leichter zu erhalten.

Eine wesentliche Verfeinerung des Wollaston'schen Verfahrens findet sich freilich schon bei Pfaundler¹⁾, doch wird auch dort noch die verschwindende Helligkeit eines Fleckes als Merkzeichen für die Einstellung benutzt, anstatt der Grenzlinie der totalen Reflexion.

Hr. K. Feussner²⁾ hat in sinnreicher Weise das Verfahren des Totalreflectometers mit demjenigen von Wollaston vereinigt unter Anwendung einer quadratischen Glassäule. Die letztere ist aber ungleich viel schwieriger herzustellen als ein Prisma, und eines solchen bedarf Hr. Feussner schliesslich doch noch, um den Brechungsexponenten des Glases selbst zu ermitteln.

Das von Quincke³⁾ gebrauchte Verfahren verlangt den Körper in Gestalt einer Planparallelplatte, während wir nur eine Planfläche gebrauchen, und leidet an der grossen Schwierigkeit, die Plattendicke in Rechnung zu setzen.

Die Einrichtung, welche Abbe⁴⁾ neuerdings seinem Refractometer zugefügt hat, dass man eine zu untersuchende Platte unter das Prisma klebt und wie bei dem Totalreflectometer auf die Grenze des total reflectirten Lichtes einstellt, trägt natürlich gegenüber der vollständigen Bestimmung

1) Pfaundler, Lehrb. d. Physik 2. p. 92.

2) Karl Feussner, Inaug.-Diss. Marburg 1882.

3) Quincke, Festschrift d. naturforsch. Ges. zu Halle 1879.

4) Abbe, Jena. Ges. f. Med. u. Naturw. 1879.

mit dem Prisma die Nachteile einer empirischen Interpolationsscala, bleibt aber durch die Raschheit und Einfachheit der Messung von grossem Werthe.

Bestimmung des Brechungsverhältnisses N des Prismas gegen Luft. — Zwei Prismenflächen, welche wir I und II nennen wollen, bilden den Winkel φ mit einander.

Ein Strahl, der in die Fläche I streifend eingetreten ist, oder, was dasselbe sagt, der nach der Seite von φ gerichtete Grenzstrahl der totalen Reflexion im Prisma an der Fläche I treffe die Fläche II unter dem Winkel β mit dem Lothe und trete unter dem Winkel α mit dem Lothe in die Luft aus. α werde von dem Lothe aus nach der Kante bei φ positiv gezählt.

Dann ist offenbär^{*} der Grenzwinkel der totalen Reflexion gleich $\beta + \varphi$, und man hat:

$$N = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{1}{\sin (\beta + \varphi)}.$$

Die Elimination von β aus diesen beiden Gleichungen ergibt:

$$N = \frac{\sqrt{1 + \sin^2 \alpha - 2 \sin \alpha \cos \varphi}}{\sin \varphi}$$

oder auch:

$$\sqrt{N^2 - 1} = \frac{\cos \varphi - \sin \alpha}{\sin \varphi}.$$

Der Winkel α des austretenden Strahles mit dem Lothe wird gemessen, indem man ausser der Einstellung des Fadenkreuzes auf die Grenze der totalen Reflexion noch die Einstellung des beleuchteten Fadenkreuzes auf das eigene in der Fläche II reflectirte Bild ausföhrt. Das Fernrohr ist selbstverständlich auf paralleles Licht eingestellt.

Unter Anwendung des Goniometers mag man dabei entweder das Fernrohr um das ruhende Prisma drehen, oder man kann das Fernrohr ruhen lassen und das Prisma mit dem Kreise drehen, das Verfahren ist natürlich auch ohne Spectrometer auszuföhren, indem man einen beliebigen Kreis und ein festgestelltes Fernrohr anwendet.

Der Prismenwinkel muss bei dieser Methode (gerade wie bei der „Minimalstellung“) kleiner bleiben als $2 \arcsin 1/N$,

was für gewöhnliches Glas etwa 80° , für schweres Glas etwa 70° als obere Grenze ergibt. Da andererseits ein kleiner Winkel einen relativ grossen Einflus des Ablesungsfehler auf das Resultat ergibt, so erscheint also der auch sonst gebräuchliche Winkel von 60° als ein passender.

An zwei Prismen erprobt, gab die Methode ein gutes Resultat. Hr. Dr. Hallock fand an einem Flintprisma vom Winkel $\varphi = 60^\circ 7' 43''$ den Austrittswinkel des streifend einfallenden Natriumlichtes $\alpha = -36^\circ 49' 10''$. Daraus findet sich $N = 1,61289$. Die gewöhnliche Minimalmethode hatte die gleiche Zahl ergeben.

An einem Crownprisma von dem kleinen also ungünstigen Winkel $\varphi = 34^\circ 59' 20''$ fand ich für Natriumlicht mit der Minimalstellung 1,52071, mit senkrechtem Austritt 1,52070 und mit streifendem Eintritt an der einen Fläche $\alpha = +9^\circ 20' 39''$, an der anderen $9^\circ 20' 30''$. Im Mittel berechnet sich hieraus $N = 1,52067$.

Das angewandte Instrument war ein Brunner'sches Goniometer von 32 cm Kreisdurchmesser, also mit einem möglichen Ablesungsfehler von einigen Secunden. Die Ueber-einstimmungen entsprechen dieser Genauigkeit. Die Einstellung auf die Grenze der totalen Reflexion gab bis auf wenige Secunden dieselben Winkel wie das streifend einfallende Licht.

Messung des Brechungsverhältnisses n einer hinter das Prisma geklebten Platte. — Man klebe hinter das Prisma die ebene Oberfläche eines weniger stark brechenden Körpers und beobachte die Grenze der totalen Reflexion des Lichtes zwischen beiden Körpern, sowie p. 604 angegeben wurde.

Es bedeute n das gesuchte Brechungsverhältniss des angeklebten Körpers, N das bekannte Brechungsverhältniss des Prismas, φ den Winkel des letzteren. Gerade wie vorhin soll α den Winkel bedeuten, den der aus der Prismenfläche II austretende Grenzstrahl der totalen Reflexion mit dem Lothe der Austrittsfläche bildet, positiv nach der Prismenkante gerechnet, an welcher φ liegt. Wenn endlich β

der Winkel ist, welchen derselbe Strahl im Inneren des Prismas mit dem Lothe bildete, so kam dieser Strahl von der Fläche I unter dem Winkel $\beta + \varphi$ mit dem Lothe, und es ist:

$$N = \frac{n}{\sin(\beta + \varphi)} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Die Elimination von β liefert das gesuchte Brechungsverhältniss des hintergeklebten Körpers:

$$n = \sin \varphi \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha} + \cos \varphi \sin \alpha.$$

Selbstverständlich schwärzt man hierbei diejenigen Theile, welche störendes Licht reflectiren, insbesondere also die Prismenfläche, soweit dieselbe nicht von der Platte bedeckt wird. Sehr bedeutende Vergrößerungen des Fernrohres anzuwenden, hatte trotzdem keinen Nutzen, weil die Grenze alsdann weniger gut zu erkennen war.

Dr. Hallock klebte mit Zimmtöl eine senkrecht zur Axe geschnittene Quarzplatte hinter das unter 1 von ihm untersuchte Flintprisma. Er fand mit einem kleinen Meyerstein'schen Spectrometer von 9 cm Kreisdurchmesser für die beiden Grenzen des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles die Winkel:

$$\alpha = 21^\circ 23' \quad \alpha' = 23^\circ 23'.$$

Mit Hülfe von $\varphi = 60^\circ 7,7'$ und $N = 1,6129$ (p. 607) finden sich hieraus die beiden Brechungsverhältnisse des Quarzes (für Natriumlicht):

$$n = 1,5440 \quad n' = 1,5532.$$

Das unter 1 gebrauchte Crownprisma hinter dasselbe Flintprisma geklebt, lieferte $\alpha = 16^\circ 54,4'$, woraus:

$$n = 1,5205.$$

Die Werthe stimmen mit den bekannten Brechungsverhältnissen des Quarzes und mit der früheren directen Bestimmung des Crownprismas (p. 607) gut überein.

Gegenüber der von Quincke (l. c.) behaupteten Unsicherheit, welche für Oberflächen bestehen soll, möge hervorgehoben werden, dass eine solche, so wie bei den früher von mir und von Hrn. Hallock¹⁾ untersuchten Platten, auch

1) Hallock, Wied. Ann. 12. p. 147. 1881.

hier nicht gefunden wurde, obwohl die Flächen keineswegs frisch polirt waren.

Ich glaube, dass das hier beschriebene Verfahren eine nützliche Verwendung finden kann.

IV. *Ueber die Einstellung eines Objectes am Totalreflectometer; von F. Kohlrausch.*

Zu dem früheren Aufsatze über Lichtbrechungsbestimmungen mittels totaler Reflexion¹⁾ möchte ich, da das damals beschriebene Verfahren Anklang gefunden hat, eine kleine Bemerkung über die einfachste Orientirung des Instrumentes und des Objectes hinzufügen.

Das kleine Fernrohr wird hinreichend genau zur Drehungsaxe senkrecht gerichtet, wenn man über den Theilkreis nach einem fernen Gegenstande visirt, nöthigenfalls längs eines auf den Kreis gelegten Lineals, und auf diesen Gegenstand das Fernrohr einstellt.

Um die Fläche des zu bestimmenden Objectes in die Drehungsaxe und der letzteren parallel zu richten, dienen am einfachsten zwei kleine Vorrichtungen, welche dem Instrumente leicht zugefügt werden können, nämlich erstens eine Messerschneide, die, in den Boden des Totalreflectometers eingesteckt, so wie bei manchen Goniometern gebräuchlich, die Drehungsaxe bezeichnet.

Die Parallelstellung des Objectes mit der Axe wird am bequemsten mittelst eines kleinen Spiegels bewirkt, der an der Säule des Instrumentes angebracht wird. Damit das von dem Spiegel zurückgeworfene Licht nicht zu hell ist im

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 4. p. 1. 1878. Ich bemerke hierbei, dass ich den Fehler von $0,1^\circ$ in dem Grenzwinkel nur als ein Beispiel, nicht etwa als einen bei dem Instrument zu befürchtenden Fehler herausgegriffen habe (vgl. K. Feussner, Inaug.-Diss. Marburg 1882 p. 1). Denn wenn auch ein Nonius nur auf $0,1^\circ$ geht, so lassen sich doch kleinere Differenzen schätzen. Ferner misst man ja den doppelten Grenzwinkel, und endlich wird man wiederholt beiderseitig einstellen und in dem Mittel einen wesentlich kleineren Fehler finden.

Vergleiche mit dem Lichte von der Objectfläche, besteht der Spiegel am besten aus schwarzem Glase.

Derselbe ist corrigirbar und wird ein für allemal der Drehungsaxe parallel gerichtet. Auch hierzu dient am einfachsten ein in der Kreisebene liegender ferner Punkt, indem man den Spiegel so neigt, dass das Spiegelbild des Auges in gleicher Höhe erscheint, wie dieser ferne Punkt.

Ist der Spiegel so gerichtet, so stellt man die Objectfläche mittelst der Gelenkaxe in leicht ersichtlicher Weise so, dass die Spiegelbilder des Auges in dem Spiegel und in dem Object in gleicher Höhe erscheinen. Die vorhin erwähnte Schneide lässt hierbei das Object leicht in der Drehungsaxe halten. Die Einstellung verlangt kaum eine Minute Zeit.

V. *Ueber die Spannungen des gesättigten Quecksilberdampfes bei niederen Temperaturen;* *von Ernst B. Hagen.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1—3.)

Wenn man absieht von den durch Dalton¹⁾, Chrichton²⁾, Heinrich, Dulong und Petit ausgeführten Siedepunktsbestimmungen des Quecksilbers bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, so gebührt Avogadro³⁾ das Verdienst, die ersten Versuche über die Spannkraft des Quecksilberdampfes bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 100 und 360°) angestellt zu haben. Nach ihm hat Benedix⁴⁾ die Quecksilberdampftensionen für das Temperaturintervall 190 bis 300° bestimmt. Die Methoden beider Forscher leiden ihrer Aehnlichkeit wegen an genau demselben, schon in den Fortschritten der Physik für 1854 durch Hrn. Helmholtz⁵⁾

1) Dalton, Gilb. Ann. **15**. p. 19. 1803.

2) Chrichton, Gilb. Ann. **17**. p. 211. 1804.

3) Avogadro, Pogg. Ann. **27**. p. 60—80. 1833.

4) Benedix, Pogg. Ann. **92**. p. 632—647. 1854.

5) Helmholtz, Fortschr. d. Physik f. 1854. p. 384. 1857.

gerügten Fehler und haben zu offenbar ganz unzuverlässigen Resultaten geführt.

Inzwischen hatte Regnault¹⁾ 1844 bei Gelegenheit seiner Arbeit über die elastischen Kräfte des Wasserdampfes einige vereinzelte Messungen des Quecksilberdampfdruckes mitgetheilt, die er aber erst 1860 vereinigt mit späterhin ausgeführten neueren Versuchsreihen als einen Theil seiner berühmten Arbeit über die elastischen Kräfte gesättigter Dämpfe²⁾ bei verschiedenen Temperaturen verwerthete. Er stellte dazu seine sämtlichen Versuchsergebnisse zu einer Curve zusammen, indem er die Temperaturen t als Abscissen und die beobachteten Drucke p als Ordinaten auftrug. Aus dem Verlaufe der so erhaltenen Curve vermochte er durch graphische Interpolation fünf Werthe von Quecksilberdampfspannungen zu ermitteln, welche zu fünf um ein gleiches Temperaturintervall (von 128°) auseinander liegenden Temperaturpunkten gehörten. Es war dieses nothwendig, weil die Ausrechnung der fünf Constanten a, b, c, α, β der Biot'schen Dampfspannungsformel:

$$\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

welche letztere sich von allen bisher aufgestellten empirischen Formeln am besten den Versuchen anschliesst, analytisch nur dann ausführbar ist, wenn die fünf Werthe von p , welche der Constantenbestimmung zu Grunde gelegt werden, bei gleichen Temperaturintervallen gewählt werden.³⁾ Es ist dabei zur Vereinfachung der Rechnung von Vortheil, 0° als einen dieser Temperaturpunkte einzuführen.

Seine Beobachtungen stellte Regnault nach zwei Methoden an: Für die Temperaturen über 250° bestimmte er die Siedetemperatur des Quecksilbers bei bestimmten, auf der Quecksilberoberfläche lastenden Luftdrucken, während er die Spannkkräfte für 128 und 0° durch graphische Interpolation aus directen Messungen des Niveauunterschiedes

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) **11**. p. 273–335, speciell 296–297. 1844.

2) Regnault, Pogg. Ann. **111**. p. 402–415. 1860. Rel. d. Expér. **2**. p. 506–525. 1862.

3) Zeuner, mechan. Wärmetheorie, II. Aufl. p. 251.

der Kuppen zweier in eine gemeinsame Wanne tauchenden Quecksilberbarometer fand, deren obere Enden auf derselben Temperatur t gehalten wurden, sodass in den Vacuumkammern beider Barometer sich der gleiche, eben dieser Temperatur t entsprechende Quecksilberdampfdruck hätte bilden müssen, wenn nicht die Kammer des einen Barometerrohres mit einer etwas Quecksilber enthaltenden Kugel verbunden gewesen wäre, welche constant auf der Temperatur 0° gehalten wurde. Es konnte demgemäss im letzteren Barometer nur derjenige Quecksilberdampfdruck herrschen, welcher dem Sättigungsdrucke der Temperatur an der kältesten Stelle, d. h. hier 0° entsprach, während oberhalb der Quecksilberkuppe im anderen Barometerrohr der der betreffenden Temperatur t entsprechende Quecksilberdampfdruck sich entwickeln musste. In Abrechnung musste dabei gezogen werden der Druck der Luft in der Vacuumkammer des erwähnten, mit der angeblasenen Kugel versehenen einen Barometerrohres. Die relativ ungenaue Messung dieses Luftdruckes — Regnault gibt sie bei einer Versuchsreihe zu 0,1 mm und bei einer anderen Füllung seines Apparates zu 4,22 mm an — wird wohl hauptsächlich die sehr voneinander abweichenden Resultate der verschiedenen Beobachtungsreihen Regnault's verursacht haben.

Für 0° selbst liegen übrigens keine Beobachtungen vor, vielmehr erschloss Regnault lediglich aus dem Verlaufe der Curve den = 0,02 mm für 0° gesetzten Werth der Spannkraft.

Die von Regnault vermittelt der Biot'schen Dampfspannungsformel aus den in eben auseinander gesetzter Weise erhaltenen fünf Versuchsdaten:

t	=	0°	128°	256°	384°	512°
p	=	0,02 mm	2,03	87,88	1217,30	7530,30

berechneten Zahlenwerthe stimmen nun mit den durch Beobachtung für niedere Temperaturen gefundenen und letztere wieder unter sich bei näherer Betrachtung weniger überein, als man glauben sollte. Als Beleg hierfür will ich einige seiner beobachteten¹⁾ und seine für nahezu dieselben Temperaturen berechneten Zahlen nebeneinander setzen:

1) Regnault, Rel. d. Expér. 2. p. 506—507. 1862.

t	p berechn.	t	p beobachtet		
			Versuch I.	II.	III.
	mm		mm	mm	mm
0°	0,02	—	—	—	—
20	0,0372	23,57°	0,068	—	—
—	—	25,39	—	0,034	—
40	0,0767	38,01	0,098	—	—
—	—	49,15	—	0,037	—
70	0,2410	72,74	—	0,183	—
100	0,7455	100,11	—	0,407	—
—	—	100,6	0,555	—	5,56

Wie man sieht, stimmt beispielsweise die Angabe der Tabelle von 0,7455 für 100° mit der durch Beobachtung für die fast identischen Temperaturen 100,11 und 100,6° gefundenen Zahlen 0,407, 0,555, 0,56 nur bis auf 3, resp. 2 Einheiten der ersten Decimale überein, während noch die Zehntausendtel Millimeter, d. h. die vierte Decimale angegeben ist, und man wird zugeben, dass hiernach der Luxus mit den vier Decimalen in den Zahlenangaben der Tabelle ungerechtfertigt erscheinen muss, und das um so mehr, als man dadurch veranlasst wird, jenen ein ihnen nicht gebührendes Zutrauen zu schenken.

Es erschien mir daher wünschenswerth, dieselben einer neuen Bestimmung zu unterwerfen. Die von mir dazu angewendete Methode ist streng gültig, so lange als die Verdunstung unmerklich klein ist, hingegen führt sie für Temperaturen oberhalb 100° zu fehlerhaften Resultaten, wie ich gleich hier hervorheben will.

Zu den Versuchen dienten folgende zwei Apparate:

Das in Fig. 1 dargestellte, oben U-förmige Glasrohr, dessen 2 cm weite und 10 cm langen Schenkel *A* und *B* durch das Rohr *F* mit einander verbunden sind, und welche die beiden abwärts gebogenen Abkühlungsröhren *C* und *D* tragen, war an seinem unteren Ende zu einer stark verengten, schräg abwärts gebogenen Spitze *G* ausgezogen und daselbst zugeschmolzen. An dem Verbindungsrohre *F* war das Rohr *J* angebracht und war bei *K* ebenso wie *F* bei *E* zu einer engen Capillaren zusammenfallen gelassen. Das Rohr *J* wurde, um jeglichen Schliff oder Hahn auszuschliessen, und um die grösstmögliche Luftverdünnung herstellen zu können,

direct an das Verbindungsrohr der von mir abgeänderten Töpler'schen Luftpumpe¹⁾ angeschmolzen. Nachdem der Apparat zunächst durch wiederholtes Evacuiren und Füllen mit trockner Luft von aller Feuchtigkeit befreit war, wurde er unter fortgesetztem Auspumpen etwa 8 Tage lang täglich mehrmals — um die an der Glaswand haftende Lufthaut zu entfernen — mit Bunsen'schen Flammen so lange stark erwärmt, bis bei erneutem Erhitzen eine Druckvermehrung der Luft nicht mehr eintrat. Alsdann wurde die Spitze *G* des Rohres in ein mit chemisch reinem Quecksilber²⁾ erfülltes Abdampfschälchen getaucht, in letzterem das Quecksilber bis zum Kochen erhitzt, um auch von der Aussen-seite der Spitze *G* alle Luft zu entfernen, und, nachdem das Quecksilber sich etwa bis auf 40° abgekühlt hatte, die Spitze *G* durch Gegendrücken des Abdampfschälchens abgebrochen, sodass durch die so entstandene, sehr feine Oeffnung das Quecksilber ganz langsam in den Apparat einströmen konnte, ohne dabei auch nur eine Spur von Luft wieder in den Apparat einzuführen. Die erreichte Verdünnung wurde gefunden = 0,000 013 mm (entsprechend $\frac{1}{60}$ Millionstel Atmosphäre).

Zunächst wurde darauf die capillare Verengerung *E* des Rohres *F* zu-, und dann der ganze Apparat bei *K* von der Quecksilberluftpumpe abgeschmolzen. Eine erneute Luftdruckbestimmung mittelst der Pumpe ergab, dass infolge des Abschmelzens der Druck nur unmerklich wenig zugenommen hatte. Da das Verbindungsrohr *F* bei *E* zugeschmolzen war, so bildete der ganze Apparat ein Barometer, dessen barometrische Kammer in zwei vollkommen voneinander getrennte Theile gespalten war.

Nachdem der Apparat durch hinreichend langes Stehenlassen, Einhüllen in Watte und Umgeben mit mehrfachen Metallblechmänteln in allen seinen Theilen die gleiche Temperatur angenommen hatte, wurde zunächst vermittelst des

1) Hagen, Wied. Ann. 12. p. 425—445. 1880.

2) Gereinigt durch mehrfaches Behandeln mit Säure und wiederholtes Abdestilliren im Vacuum mittelst des Weinhold'schen Quecksilberdestillirapparates. (Siehe Weinhold, Carl's Rep. 15. p. 1. 1879.

zu den Messungen dienenden Ocularmikrometers¹⁾ eines Kathetometermikroskopes der kleine²⁾, infolge ungleicher prismatischer Wirkung der Glasrohrwandungen *A* und *B* sich zeigende Unterschied im Stande der Quecksilberkuppen gemessen, um ihn bei den darauf folgenden Beobachtungen in Abrechnung bringen zu können. Als dann wurde das Abkühlungsrohr *D* constant auf 0° gehalten, das Rohr *C* hingegen auf variable, niedrigere Temperatur als 0° gebracht und der jedesmalige Niveauunterschied der Quecksilberstände gemessen. Als Kältemischung diente dabei ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether. Diese Versuche hatten in sofern ein besonderes Interesse, als Merget³⁾ sowohl wie Regnault⁴⁾, letzterer mit Hülfe von zuvor belichteten Daguerre'schen Silberplatten, gezeigt hatten, dass selbst für Temperaturen unter 0° der Quecksilberdampf eine von 0 immerhin noch merklich verschiedene Spannkraft besitzt.

Dagegen wird man für Temperaturen in der Nähe oder unterhalb des Gefrierpunktes des Quecksilbers die Spannung seiner Dämpfe mit Sicherheit = 0 voraussetzen dürfen, wie sich dieses auch durch meine oben erwähnten Versuche bestätigte; dieselben ergaben als Unterschiede p_2 der Spannkraft p_0 des für 0° und derjenigen p_1 des für die betreffende niedrigere Temperatur t gesättigten Dampfes folgende Werthe:

t	Differenz $p_2 = (p_1 - p_0)$	
	in mm	mm
-87°	0,016	—
-60	0,015	—
-52	0,016	—
-50	0,019	—
-46	0,013	—
-40	—	0,016
—	—	0,011

} im Mittel $p_2 = 0,015$ mm für 0°

und unter der angedeuteten Voraussetzung folgende Dampftensionen p :

- 1) 500 Trommeltheile des Fadenmikrometers = 1 mm.
- 2) im Maximum etwa 0,02 mm.
- 3) Merget, Compt. rend. **50**, p. 1356—1361. 1871.
- 4) Regnault, Compt. rend. **50**, p. 1462—1463. 1871.

t	p		t	p	
	mm	mm		mm	mm
-42°	0	0	-20°	0,007	0,01
-26	—	0,01	-10	—	0,014
-25	0,006	—	-6	—	0,011
-23	0,008	—	0	—	0,015

Nach diesen Versuchen wurde der obere Theil des Dampfspannungsapparates mit einem kupfernen, mit Fenstern in passender Höhe versehenen Heizkasten umgeben, und zwar derart, dass (wie in Fig. 1 durch die punktirten Linien angedeutet) nur das stets auf 0° gehaltene Abkühlungsrohr D aus dem mit Wasser oder Oel gefüllten Heizkasten herauschaute. Indess zeigte sich, dass der Apparat für Temperaturen über 100° unbequem war, und es wurden deshalb die Versuche für höhere Temperaturen mit dem in Fig. 2 und 3 abgebildeten Apparat angestellt. Bei diesem war der eine Schenkel des U-förmigen Rohres P durch eine etwa 1 mm weite Capillare L mit der eine passende Menge Quecksilber enthaltenden Kugel O verbunden, während der andere Schenkel das Abkühlungsrohr N trug, welches letztere durch das eng ausgezogene Röhrchen M zu einer wieder direct an die Töppler'sche Luftpumpe angeblasenen Glasröhre führte. Die Evacuirung wurde analog wie bei dem Apparat I vorgenommen und während derselben das in O enthaltene Quecksilber in heftigem Sieden erhalten, um so auch die Kugel O völlig von Luft zu befreien. Darauf wurde der Apparat bei M von der Pumpe abgeschmolzen, durch Umkippen desselben eine passende Menge Quecksilber aus O in das U-Rohr P gebracht und bei L die Kugel O abgeschmolzen, sodass jetzt der Apparat die in Fig. 3 angegebene Gestalt hatte. Die Versuche, bei denen wieder, wie bei dem ersten Apparat, die Unterschiede zwischen der Spannkraft des für 0° und die für die betreffende andere Temperatur t gesättigten Dampfes durch die Messung des Niveauunterschiedes des Quecksilbers in den beiden Schenkeln des U-förmigen Rohres P gefunden wurden, ergaben — vereinigt mit den zuvor erwähnten Versuchsergebnissen des Apparates I — eine grössere Anzahl von sehr regelmässig auf einer Curve liegenden Dampfspannungen für Temperaturpunkte in der Nähe von 50, 100, 150 und

200°, aus welchen¹⁾ mittelst der Methode der kleinsten Quadrate und unter Anwendung der Formel:

$$p = a + bt + ct^2, ^2)$$

die Spannkkräfte für eben diese Temperaturen³⁾ selbst berechnet wurden. Die so gewonnenen fünf Dampfspannungen waren:

$t = 0^\circ$	50°	100°	150°	200°
$p = 0,015$	$0,042$	$0,21$	$1,92$	$15,95 \text{ mm.}$

Von diesen Zahlen sind die zwei letzten unsicher, da für so hohe Temperaturen die Verdunstungsgeschwindigkeit schon gross wird, und die angewendete Methode nur so lange richtig bleibt, als die Destillation unmerklich oder nur klein ist⁴⁾. Aber es haben die für 150 und 200° gemachten Angaben insofern doch ihren Werth für die Berechnung, als sie die Art der Krümmung der Dampfspannungscurve kennen lehren. Aus eben diesem Grunde wurde mit ihnen die Rechnung durchgeführt, welche folgende Werthe für die Constanten der Biot'schen Dampfspannungsformel $\log p = a + b\alpha^x + c\beta^x$ ergab:

$$\begin{aligned} a &= 0,55542 - 3 & \log \alpha &= 0,008\ 233 \\ b &= -0,11242 & \log \beta &= 0,005\ 354 \\ c &= 0,73309. \end{aligned}$$

Mit Hülfe dieser Constanten wurde die auf folgender Seite stehende Tabelle der Spannungen des gesättigten Queck-

1) Beispielsweise wurde die Dampfspannung für 200° aus folgenden Versuchsdaten berechnet:

$t = 173,5^\circ$	$p = 6,19 \text{ mm}$	$t = 200,1^\circ$	$p = 15,88 \text{ mm}$
178,5	7,3	200,3	16,2
179,5	6,59	200,6	16,56
188,3	10,86	201,1	16,64
193	13,19	208	18,58
198,1	15,05	210	21,17
199,1	15,83		

2) Diese Formel stellt mit hinreichender Genauigkeit kleine Theile der Dampfspannungscurve dar.

3) Sämmtliche Temperaturmessungen sind mittelst eines, mit dem Jolly'schen Luftthermometer zuvor verglichenen Quecksilberthermometers gemessen.

4) Vgl. Hagen Verhandl. d. physikal. Ges. in Berlin. Sitzung vom 9. Juni Nr. 10 1882.

silberdampfes für die verschiedenen Temperaturen berechnet, neben welche ich, des Vergleiches halber, die Regnault'schen Zahlen setzen will:

Temp.	Quecksilberdampfspannung nach		Temp.	Quecksilberdampfspannung nach	
	Hagen	Regnault		Hagen	Regnault
	mm	mm		mm	mm
0°	0,015	0,0200	60°	0,055	0,1643
10	0,018	0,0268	70	0,074	0,2410
20	0,021	0,0372	80	0,102	0,3528
30	0,026	0,0530	90	0,144	0,5142
40	0,033	0,0767	100	0,21	0,7455
50	0,042	0,1120			

Ich habe es unterlassen, die Dampfspannungen für höhere Temperaturen, mittelst der von mir ermittelten Constanten berechnet, in der Tabelle anzugeben, weil diese Angaben — infolge der dann schon beträchtlicher werdenden Verdunstung des Quecksilbers im einen Schenkel des U-förmigen Rohres — jedenfalls fehlerhaft hätten werden müssen. Aber bis 100° wird man die Zahlen meiner Tabelle als ziemlich sicher ansehen können, obwohl die Messung so kleiner Niveauunterschiede, wie sie durch die Spannungen des Quecksilberdampfes bedingt werden, eben ihrer Kleinheit wegen, von vornherein schwierig ist und, weil sie durch gekrümmte Glasröhren hindurch erfolgen muss, stets bis zu gewissem Grade unsicher bleibt.

Jedenfalls aber haben meine Zahlen den Vorzug vor anderen voraus, dass sie directe Ergebnisse des Versuchs und frei von jeder theoretischen Voraussetzung sind; sie zeigen, dass die von Regnault für niedere Temperaturen angegebenen und in alle unsere physikalischen Lehrbücher übergegangenen Spannungen des gesättigten Quecksilberdampfes beträchtlich zu gross sind, und ich glaube, das vertreten zu können, dass man von der Wahrheit nicht mehr weit wird entfernt sein, wenn man die von mir angegebenen Zahlen benutzt.

Physikal. Inst. d. Univ. Berlin, im Juni 1882.

VI. Ueber die Bestimmung der inneren Reibungsconstanten von Gasen und Flüssigkeiten mittelst schwingender Scheiben¹⁾; von L. Grossmann.

Zur Bestimmung der inneren Reibung sind fast ausschliesslich die Methoden von Coulomb, von Maxwell und insbesondere die Transpirationsmethode verwandt worden. Die Rechnung lässt sich für die ersten Methoden nur approximativ und für die letzte auch nur unter gewissen vereinfachenden Annahmen führen; daher fallen die Werthe, welche die einzelnen Versuchsarten ergeben, verschieden aus, ja jede veränderte Anordnung desselben Versuchs führt meist zu etwas anderen Zahlenergebnissen. Da die Formeln, welche O. E. Meyer für die Coulomb'sche Methode entwickelt hat²⁾, bedeutend grössere Werthe ergeben (für Luft nach vorliegenden Beobachtungen bis $2\frac{1}{2}$, für Wasser $1\frac{1}{2}$ mal so grosse) als die Maxwell'schen, diese aber den mittelst Transpiration durch Capillaren ermittelten Werthen ziemlich gleiche ergaben, so wurde letztere Methode in der Folge meist benutzt, besonders der grösseren Einfachheit des Versuchs halber, wie wohl auch diese Abweichungen in den Werthen bis zu 80/0 ergab (für Luft).

Im Folgenden soll der Nachweis geführt werden, dass, ebenso wie die Formeln von O. E. Meyer³⁾, auch die von Maxwell⁴⁾ zu grosse Werthe liefern müssen, ferner werde ich für letztere Methode noch einen weiteren oberen Grenzwert, und für beide endlich Formeln aufstellen, welche sicher untere Grenzen darstellen, welche den wahren Werthen ziemlich nahe liegen. Die einfachste Methode, die von Coulomb, soll dadurch wieder zu Ehren gebracht werden, indem sie den wahren Werth der inneren Reibungsconstante ziemlich genau (vielleicht mittelst eines Reductionsfactors ganz genau)

1) Auszug aus des Verfassers Inaug.-Diss. Breslau 1880.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **113**. p. 67. 1861. Inaug.-Diss. Königsberg 1860. Crelle's Journ. **59**. p. 229. 1861.

3) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **113**. p. 67. 1861; **125**. p. 404. 1865.

4) Maxwell, Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London 1866.

berechnen lässt; einen bei weitem sichereren Aufschluss über diese Grösse wird aber die Methode von Maxwell geben, indem die Grenzen hier viel enger zu ziehen sind. Dagegen muss es bei der Methode der Transpiration vorläufig unentschieden bleiben, ob die gefundenen Zahlenresultate zu gross oder zu klein ausfallen.

Zur Bestimmung der inneren Reibungscoefficienten der Gase wird man sich in Zukunft wohl der Maxwell'schen, vielleicht auch auf Grund der weiter unten folgenden Erörterungen der Coulomb'schen, also der primitiven und einfachsten Methode bedienen. Für Flüssigkeiten lassen meine Formeln aus dem Coulomb'schen Versuch gleich einfach und ebenso genau untere Grenzwerte ableiten; die von mir für die Theorie von Maxwell zur Rechnung aufgestellten Formeln gestalten sich für den Physiker aber zu schwerfällig. Gerade für diesen Fall hat in letzter Zeit Th. Schmidt¹⁾ die Rechnung durchgeführt in der Weise, wie sie O. E. Meyer für den anderen Versuch durchgeführt hatte. Die Formeln müssen obere Grenzwerte ergeben. Dagegen lassen sich die inneren Reibungscoefficienten der Flüssigkeiten in noch etwas anderer Weise bestimmen durch eine weitere Abänderung des Experimentes, welche ich unten bei meinen Versuchen über die innere Reibung des Quecksilbers besprechen werde, und für diesen Fall bietet die Rechnung keine Schwierigkeit.

Um den Beweis für den Charakter der oberen oder unteren Grenzen, welcher den Formeln eigen sein soll, zu liefern, muss ich auf das Wesen der Rechnungsweisen eingehen, wenn auch mit möglichster Kürze.

Jeder, der sich mit dem Problem beschäftigt hat, wird wissen, dass der analytische Ausdruck für die Bewegung eines horizontal um seinen Mittelpunkt schwingenden, nach zwei Dimensionen unendlich dünnen, liquiden Cyllinderringes, unter Berücksichtigung der verticalen und der horizontalen Reibung bisher keine Integration gestattet hat; das Gleiche gilt bekanntlich auch von einer in gleicher Weise schwingen-

1) Th. Schmidt, Theoretische und experimentelle Untersuchungen über innere Reibung von Flüssigkeiten. Inaug.-Diss. Breslau 1881.

den unendlich dünnen Cylinderscheibe, wenn man neben der verticalen Reibung (oben und unten) noch die seitliche in Rechnung zieht, selbst wenn man sich die Scheibe als Ganzes gleichmässig schwingend denkt. Man abstrahirte von der seitlichen Reibung, die eine derartige liquide Scheibe erfährt, und dann gestaltet sich die Reibungsgleichung für den Fall, dass jede andere Bewegung des Mediums ausgeschlossen ist: $\mu d^2 \Theta / dy^2 = \rho d \Theta / dt$, wo Θ der Ablenkungswinkel aus der Ruhelage, y die Verticalcoordinate (deren Nullpunkt in der Scheibenfläche liegt), t die Zeit, μ die innere Reibungsconstante und ρ die Dichtigkeit des Mediums bedenten.

Nun kann man den der Reibung entsprechenden Kraftverlust der im reibenden Medium schwingenden Scheibe in zweierlei Weise auffassen und in Rechnung stellen. Erstens drückt man direct, wie O. E. Meyer und Maxwell, den Reibungsbetrag auf jede Scheibenfläche mit Zugrundelegung der Newton'schen Hypothesen über die Reibung durch obige Function Θ aus und fügt das entsprechende Glied zu der als Bedingungsgleichung auftretenden Bewegungsgleichung der Scheibe hinzu, nämlich $-\frac{1}{2} \pi R^4 \mu (d^2 \Theta / dt dy)_0$, worin R den Radius, h die Dicke der Scheibe bedeutet; hierzu trat dann noch ein Glied $-2 \pi \mu R^3 h (d^2 \Theta / dt dy)_0$ entsprechend der Reibung am Scheibenrand, welche so berechnet wurde, als wäre die Randfläche eine Ebene, welche Näherung von O. E. Meyer bei der Grösse der zur Beobachtung dienenden Scheiben als genügend genau nachgewiesen wurde; Maxwell führte den seitlichen Reibungseffect in etwas anderer Weise ein, wie wir später ersehen werden.

Eine andere Form erhalten die Gleichungen, wenn man den Reibungseffect aus der Bewegungsquantität des schwingenden Mediums ableitet und diesen in Rechnung stellt, auf Grund des Principis, dass der Bewegungszustand eines festen oder liquiden Mediums in jedem Augenblick dadurch gegeben ist, dass die Summe der Drehungsmomente sämmtlicher wirkenden Kräfte gleich sein muss dem Drehungsmoment der sogenannten Trägheitskräfte, bezogen auf jede beliebige Axe. (Die-

ser Satz gilt, so lange keine merklichen Compressionen und Dilatationen eintreten). Es ist $-\frac{1}{2}\pi R^4\mu(d^2\Theta/dtdy)_0 = \int_0^H \pi R^4\rho(d^2\Theta/dt^2)dy$, vermöge der Reibungsgleichung, wo nämlich H die Grenze bezeichnen soll (den Werth von y), wo die von der Scheibe sich nach der Verticalen durch Reibung fortpflanzende Bewegung ihr Ende erreicht. Der Ausdruck des Integrals besagt, dass die Reibung so berechnet ist, als schwänge ein Cylinder des Mediums vom Radius (R) der Scheibe und der Höhe H , dessen eine Grundfläche an der Scheibenfläche haften, dessen andere dagegen in Ruhe sei. Wir sehen also, dass in dieser Rechnung der Betrag der Reibung auf den Mantel dieses Cylinders vernachlässigt worden ist; es ist somit zu wenig Reibung in Rechnung gesetzt. Es muss also die berechnete Constante (μ_e , resp. μ_m ; s. unten) immer zu gross ausfallen. Wollen wir also den Reibungseffect aus den Trägheitskräften des schwingenden Mediums berechnen, so ergibt sich noch ein der Bewegungsgleichung hinzuzufügendes Glied von selbst, das die auf den Mantel ausgeübte Reibung angeben soll.

Dass das schwingende Medium sich nur für unendlich grosse Scheiben als Cylinder darstellt, ist evident; wir können aber diese Anschauung hier beibehalten. Die auf den Mantel ausgeübte Reibung ergibt das Glied $-\int_0^H 2\pi\mu R^3(d^2\Theta/dtdr)_R dy$ für die Bewegungsgleichung des Systems. Fassen wir nun zwei Flächenelemente ins Auge, von denen das eine, der Fläche y angehörig, am Rande liegt, und das andere diesem unendlich benachbart dem Rande angehört, so ist ersichtlich, dass nur ein kleiner Fehler begangen wird, wenn wir die auf beide ausgeübte Reibung gleich setzen, d. h. wenn wir $(d^2\Theta/dtdr)_R = (d^2\Theta/dtdy)_y$ setzen; wir erhalten dann $-\int_0^H 2\pi\mu R^3(d^2\Theta/dtdy)_y = 2\pi\mu R^3(d\Theta/dt)_0$. Bei dieser Berechnung des seitlichen Reibungseffects ist nicht berücksichtigt, dass das Medium durch diese Reibung in seiner Bewegung geschwächt wird; die auf den Mantel ausgeübte Reibung ist also sicher zu gross angesetzt, und insofern müssen sich bei dieser Rechnung zu kleine Werthe ergeben.

Für das Experiment von Maxwell ist dies noch strenger zu erweisen, dort pflanzt sich die Bewegung nach der Verticalen nur um die Strecke b gleich dem Abstand der festen und der beweglichen Scheibe, seitlich aber ungehindert fort, es ist also dort sicher $(d^2 \Theta / dt dr)_R < d^2 \Theta / dt dy$, und somit ist hier ein zweiter Fehler derselben Art begangen worden, welcher den oben berechneten seitlichen Reibungsbetrag noch grösser gestaltet und den Charakter der unteren Grenze für die zu berechnenden Werthe noch schärfer hervortreten lässt. Dass die so berechneten Werthe dennoch weniger abweichen, liegt in dem Charakter des Versuchs.

Endlich ist noch der Näherungsrechnung von Maxwell zu gedenken; dieser versuchte es in anderer Weise, die auf das schwingende Medium wirkende seitliche Reibung zu berechnen. Dabei vernachlässigt er zunächst auch die Krümmung des Scheibenrandes, dann aber weicht seine Rechnung ab. In der Gleichung, welche die Bewegung des geradlinig hin- und herschwingenden Mediums darstellt, setzt Maxwell, wie er zeigt, mit grosser Annäherung, das Glied, welches die Trägheitskraft darstellt, was also mit der Dichte multiplicirt ist, gleich Null und berechnet unter dieser Näherung die Reibung, welche die schwingende Masse seitlich erfährt. Aus diesem Betrag berechnet er sodann, um wie viel der Radius der Scheibe vergrössert werden müsste, um einen gleichen Mehrbetrag von Reibung zu erzielen. Denken wir uns nun zwei Medien mit gleichen Reibungsconstanten, aber von ungleicher Dichtigkeit, so ist es klar, dass der Betrag der Reibungskräfte in dem dichteren Medium grösser sein wird — man findet sie proportional $\sqrt{\rho \mu}$; denn die Reibekraft ist proportional $\mu d^2 \Theta / dt dy$; es ist aber unter Berücksichtigung des Werthes Θ , wie ihn die Reibungsgleichung ergibt, $d^2 \Theta / dt dy$ proportional $\sqrt{\rho / \mu}$ und somit der Reibungseffect $\sqrt{\rho \mu}$ —; wenn also Maxwell die Dichtigkeit geringer ansetzt, indem er sie gleich Null setzt, so muss der berechnete Betrag zu klein ausfallen, folglich muss die aus seiner Formel berechnete Reibungsconstante eine obere Grenze sein; da ferner dieser bei der Berechnung der seitlichen Reibung des schwingenden Mediums begangene Fehler

von geringerem Effect ist, als wenn man diese Reibung ganz ignorirt, so ist auch mit Bestimmtheit zu erwarten, dass Maxwell's Formel eine dem wahren Werth näher liegende obere Grenze liefern wird, als die von mir oben besprochene obere Grenze. Für Flüssigkeiten sind übrigens Maxwell's Formeln nicht anwendbar, da die zu Grunde gelegten Reihenentwickelungen in diesem Falle die für Gase gestattete Beschränkung der Reihen auf wenige Glieder nicht gestatten.

Um die zur Rechnung dienenden Formeln klar auseinanderzustellen, sei es mir gestattet, folgende nähere Bezeichnung einzuführen. Es soll die Reibungsconstante, welche unter Vernachlässigung der seitlichen Reibung des Mediums berechnet werden, (obere Grenze) mit μ_c und μ_m (Coulomb und Maxwell's Versuch), die aus meiner Näherungsrechnung sich ergebende mit μ'_c und μ'_m , mit μ''_m der aus Maxwell's Formel berechnete, mit μ_t der aus Transpirationsversuchen sich ergebende Mittelwerth und endlich mit μ der wahre Werth bezeichnet werden. Im Obigen wurde also die Existenz folgender Ungleichungen $\mu_c > \mu > \mu'_c$ und $\mu_m > \mu''_m > \mu > \mu'_m$ nachgewiesen.

Es sei nochmals betont, dass die Formeln für μ_m , μ''_m und μ'_m nur für Gase gelten, und dass Th. Schmidt für Flüssigkeiten Formeln aufgestellt hat. Es wird sich in vielen Fällen empfehlen, statt einer Scheibe mehrere an einer Axe zu befestigen. Ich gebe die Formeln für den Fall, dass es sich um zwei Scheiben handle, und zwar sowohl für den Fall, dass beide in demselben Medium schwingen, als auch dass die obere (1) in einem Gas die untere (2) in einer Flüssigkeit schwingen; die Indices sind entsprechend (μ'_{2c} ist μ'_c entsprechend der Scheibe (2), also dem sie umgebenden Medium). Es ist leicht, die Formeln für jede andere Anordnung des gleichen Versuchs daraus zu entnehmen.

Es soll ferner L das dekadisch-logarithmische Decrement zweier aufeinanderfolgender Schwingungsbogen, T die Schwingungsdauer, d. i. das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden extremen Lagen, und K das Trägheitsmoment des Apparates bedeuten. Ferner soll folgende Bezeichnung eingeführt werden zur Kürzung der Darstellung:

$$(II) \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{L}{\log_{10} e}; \quad a = \frac{\lambda}{\pi} + \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2}; \quad r = \sqrt{\frac{\pi}{2T} \left(-\frac{\lambda}{\pi} + \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2}\right)} \\ a_1 = R_1^3 (R_1 + 2h_1) \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 = 2R_1^3 \\ a_3 = R_2^3 \end{array} \right\} \left(\frac{R_2}{2} + 2h_2 \right) \quad \text{dann ist:} \\ a_2 = R_2^3 (R_2 + 2h_2) \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_2 = 2R_2^3 \\ a_4 = \frac{1}{2} R_2^4 \end{array} \right\} \end{array} \right.$$

$$(III_a) \quad \sqrt{\mu_c} = \frac{2K\lambda}{\pi T(a_1 + a_2) \left(1 - a \frac{\lambda}{\pi}\right) r \sqrt{\varrho}}$$

(fast dieselbe Formel, wie sie O. E. Meyer entwickelt hat).

$$(III_b) \quad \sqrt{\mu_{2c}} = \frac{2K\lambda}{\pi T a_2 \left(1 - a \frac{\lambda}{\pi}\right) r \sqrt{\varrho_2}} - \frac{a_1}{a_2} \sqrt{\frac{\mu_{1c} \varrho_1}{\varrho_2}},$$

$$(IV_a) \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\mu'_c} = -\mathfrak{A} + \sqrt{\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}} \\ \mathfrak{A} = \frac{(a_1 + a_2) \left(1 - a \frac{\lambda}{\pi}\right) r \sqrt{\varrho}}{4(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \quad \text{(Zwei Scheiben in demselben Medium)} \\ \mathfrak{B} = \frac{K\lambda}{\pi T(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \end{array} \right.$$

$$(IV_b) \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\mu'_{2c}} = -\mathfrak{A} + \sqrt{\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}} \\ \mathfrak{A} = \frac{a_2 \sqrt{\varrho_2} \left(1 - a \frac{\lambda}{\pi}\right) r}{4\varepsilon_2} \\ \mathfrak{B} = \frac{K\lambda}{\pi T \varepsilon_2} - \frac{a_1 \sqrt{\varrho_1 \mu'_{1c}}}{2\varepsilon_2} \left(1 - a \frac{\lambda}{\pi}\right) r - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \mu'_{1c}. \end{array} \right.$$

Für Gase setzt man genügend genau:

$$1 - a \frac{\lambda}{\pi} = 1, \quad r = \sqrt{\frac{\pi}{2T}}.$$

Von den für das Maxwell'sche Experiment entwickelten Formeln gebe ich im Folgenden die für Gase geltenden; die obere Scheibe schwingt vollständig frei in einem als unbegrenzt anzunehmenden Medium. Der unteren ist von unten eine Scheibe genähert auf die Entfernung b . Es ist:

$$(V) \quad \mu_m = \frac{b}{a_4} \left\{ \frac{2\lambda K}{\pi T} - (a_1 + a_3) \sqrt{\mu_c} \sqrt{\frac{\pi}{2T}} \right\}.$$

$$(VI) \quad \mu'_m = \frac{b}{a_4 + b\varepsilon_2} \left\{ \frac{2\lambda K}{\pi T} - (2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \mu'_c - (a_1 + a_3) \sqrt{\mu_c} \sqrt{\frac{\pi}{2T}} \right\}.$$

$$(VII) \quad \mu_m'' = \frac{b}{a_1 \left(1 + \frac{4\alpha}{R_2}\right)} \left\{ \frac{2\lambda}{\pi} \frac{K}{T} - (a_1 + a_4) \sqrt{\mu_c} \sqrt{\frac{\varrho \pi}{2T}} \right\},$$

$$\text{wo:} \quad \alpha = \frac{2b + h_2}{\pi} \log_e 10 \left(\log_{10} 2 + \log_{10} \sin \frac{\pi b}{2b + h_2} \right).$$

Für den eigentlichen Versuch von Maxwell, wo allen schwingenden Flächen je eine feste Fläche in gleichen Abständen gegenübergestellt ist, erhält man folgende Gleichungen zur Rechnung (nur für Gase geltend) bei n Scheibenflächen:

$$(VIII) \quad \mu_m = \frac{2b}{nR^4} \left\{ \frac{2\lambda}{\pi} \frac{K}{T} - nR^3 h \sqrt{\mu_c} \sqrt{\frac{\varrho \pi}{2T}} \right\}.$$

$$(IX) \quad \mu_m' = \frac{2b}{nR^4 \left(1 + \frac{4b}{R}\right)} \left\{ \frac{2\lambda}{\pi} \frac{K}{T} - nR^3 h \sqrt{\mu_c} \sqrt{\frac{\varrho \pi}{2T}} \right\}.$$

$$(X) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_m'' = \frac{4Kb\lambda}{n\pi T R^4 \left(1 + \frac{4\alpha}{R}\right)}, \\ \text{wo: } \alpha = \frac{2b + h}{\pi} \log_e 10 \left(\log_{10} 2 + \log_{10} \sin \frac{\pi b}{2b + h} \right). \end{array} \right.$$

Zu (VIII) und (IX) ist zu erwähnen, dass das zweite Glied in der Klammer sich auf die seitliche Scheibenreibung bezieht, welche daher gegen das erste Glied, wenn die Entfernung b klein ist, sehr klein ist. Es genügt eine ungefähre Kenntniss von der Grösse μ_c , resp. μ_c' , die ja durch einen Vorversuch nach Coulomb's Methode leicht aus (III_a), resp. (IV_b) genügend genau berechnet werden kann.

Ehe ich zur Mittheilung eigener Beobachtungsergebnisse und zur Berechnung fremder Beobachtungen übergehe, sei es mir noch gestattet, eine andere Methode zur Bestimmung der inneren Reibung einer Flüssigkeit darzulegen, welche der Idee nach von O. E. Meyer stammt. Auf die in Frage kommende Flüssigkeit giesse man eine andere, welche sich mit ihr nicht mischt, und deren innere Reibungsconstante man kennt; in letzterer schwinde eine Scheibe, und vielleicht ausserhalb in der Luft noch eine, um das Trägheitsmoment

zu vergrössern. Man könnte vielleicht auch eine Scheibe in der Luft schwingen, und die Bewegung der Luft direct auf die Flüssigkeit wirken lassen, dann müsste aber die Entfernung b sehr gering sein, und es müsste die Scheibe möglichst leicht, resp. das Trägheitsmoment recht klein sein. Die Bewegung pflanzt sich nach dem dritten Medium fort, und aus der Rückwirkung auf die Scheibe ist dann die innere Reibung des untersten Mediums zu bestimmen, falls man aus der Uebereinstimmung mehrerer Beobachtungen bei verschiedener Entfernung zu schliessen Grund hat, dass Gleiten an der Grenze nicht stattfindet. Die für diesen Versuch und letztere Voraussetzung erforderlichen Formeln, nach welchen ich die innere Reibung des Quecksilbers berechnete, sind folgende:

$$(XI) \left\{ \begin{array}{l} C = \frac{1}{a_4 r \sqrt{\mu'_{2m} \varrho_2}} \left\{ \frac{2\lambda K}{\pi T} - (2\varepsilon_1 \mu'_{1c} + \varepsilon_2 \mu'_{2c} + \varepsilon_2 \mu'_{2m}) \right\} \\ \quad - \frac{1 - a \frac{\lambda}{\pi}}{a_4 \sqrt{\mu'_{2m} \varrho_2}} \left\{ a_1 \sqrt{\mu'_{1c} \varrho_1} + a_3 \sqrt{\mu'_{2c} \varrho_2} \right\} \\ k_2 = \cos 2q_2 b; \quad k_3 = \sin 2q_2 b. \\ z_2^2 \left(C + 1 - a \frac{\lambda}{\pi} \right) - 2z_2 \left(Ck_2 + \left(a + \frac{\lambda}{\pi} \right) k_3 \right) + C - \left(1 - a \frac{\lambda}{\pi} \right) = 0 \\ \sqrt{\mu_3} = \tau \sqrt[3]{\frac{\mu_2 \varrho_2}{\varrho_3} \frac{1 + z_2 e^{2p_2 b}}{1 - z_2 e^{2p_2 b}}} \end{array} \right.$$

Der gesuchte Werth μ_3 liegt zwischen dem so berechneten Werth und dem Werth, den man erhält, wenn alle Grössen ε (Ausdruck von C) gleich Null gesetzt werden. τ hat die Bedeutung $+1$ oder -1 je nachdem es die Rechnung verlangt.

Nach den Gleichungen (III), (IV_a) und (IV_b) berechnete ich zunächst Versuche über die innere Reibung von Luft und Wasser, die ich im August 1878 im physik. Laboratorium zu Breslau ausführte. Sämmtliche Werthe μ sind auf Millimeter, Milligramm und Secunden berechnet.

Die Rechnung ergab Folgendes für Luft:

40°

Temp. C°.	μ_c	μ'_c
21,8°	0,04352	0,01600
20,0	0,04085	0,01520
20,1	0,04200	0,01560
22,0	0,04610	0,01666

Für die Mitteltemperatur von 21° ergab sich also $0,01587 = \mu'_c$. Aus Transpirationsversuchen von O. E. Meyer, Obermayer und Puluj berechnete ich im Mittel für 21° $\mu_t = 0,01823$; es ist $\mu_t/\mu'_c = 1,15$.

Ferner für Wasser:

Temp. C°.	μ_c	μ'_c	μ_t mittlerer Werth	$\mu_t : \mu'_c$
21,4	1,326	0,863	1,000	1,158
19,8	1,403	0,900	1,035	1,15

Es ist jedenfalls merkwürdig, dass die Verhältnisse $\mu_t : \mu'_c$ für Luft und Wasser beide gleich erscheinen, wogegen die Verhältnisse $\mu_c : \mu_t$ ganz verschieden ausfallen. Dies scheint mir darauf hinzudeuten, dass das Verhältniss $\mu_t : \mu'_c$ die Bedeutung einer Constante hat, die dem Apparat zukommt oder vielleicht geometrischer Natur ist, hervorgerufen durch die Abweichung der Form des schwingenden Mediums von der des Cylinders, welche wohl in allen Medien dieselbe sein muss.

Bestätigt sich diese Constanz für andere Apparate, und käme selbst jedem Apparat eine andere Correctionszahl zu, so würde man jedenfalls aus dem einfachen Experimente von Coulomb die Constante der inneren Reibung recht genau bestimmen können, indem man für ein beliebiges Medium, dessen innere Reibungsconstante bekannt ist, den Werth μ'_c bestimmt.

Im weiteren berechnete ich die von O. E. Meyer¹⁾ mitgetheilten Untersuchungen über die Reibung der Luft und des Wassers, die um so wichtiger waren, als es sich um vier verschiedene Scheiben handelte. Abgesehen von drei Zahlen ergaben sich für Luft die Verhältnisse:

1) Meyer, Crelle's Journ. 59. p. 229. 1861.

Scheibe	Radius Pariser Linien	$\mu_t : \mu_c$
I.	51,68	1,03
III.	69,79	1,06
II.	49,57	1,19
I.	51,68	1,17
		Mittel 1,11
IV.	95,31	

Für Wasser ergeben sich diese Verhältnisse $\mu_t : \mu'$

Scheibe I.	$\left\{ \begin{array}{l} 1,104 \\ 1,098 \end{array} \right.$
„ II.	$\left\{ \begin{array}{l} 1,097 \\ 1,088 \end{array} \right.$
„ III.	$\left\{ \begin{array}{l} 1,116 \\ 1,101 \end{array} \right.$
„ IV.	$\left\{ \begin{array}{l} 1,106 \\ 1,093 \end{array} \right.$
ohne Scheibe	1,112
Mittel	1,114

Hier ist also auch das Verhältniss für Wasser und Luft dasselbe, und es erscheint unabhängig von der Scheibengrösse = 1,11.

Dass die Zahl 1,11 nicht genau mit der aus meinen Beobachtungen hervorgehenden 1,15 stimmt, kann seinen Grund darin haben, dass ich bei der Berechnung der Beobachtungen von O. E. Meyer den Einfluss kleiner Haltescheiben, welche die einzelnen Scheiben festhielten, nicht besonders berücksichtigt habe; diese können auf die Form des Mediums von Einfluss gewesen sein.

Um die für das Maxwell'sche Experiment aufgestellten Formeln VIII bis X zu prüfen, berechnete ich nach IX die von Puluj nach Maxwell's Methode ausgeführten Untersuchungen, welche er im 13. Bde. von Carl's Repertorium mittheilt. Die Zahlenergebnisse theile ich im Folgenden mit und füge die von Puluj berechneten Werthe in Klammern hinzu:

Luft		Kohlensäure	Wasserstoff
0,01793	0,01828	0,01485	0,008 902
(0,01916)	(0,01917)	(0,01528)	(0,00923)
19,5° C.	20,0° C.	19,9° C.	15,83° C.

Ferner berechnete ich die von Kundt und Warburg nach dieser Methode ausgeführten Beobachtungen¹⁾ und zwar nach VIII und IX, die nach X von diesen Physikern berechneten Werthe μ''_m füge ich hinzu:

1) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 337 u. 525. 1875.

Luft			Wasserstoff		
μ_m	0,019 586	0,020 170	0,009 635 8	0,009 947 0	0,009 818 1
μ_m''	18 682	18 898	9 165 8	928 4	916 4
μ_m'	17 822	17 678	8 768	871 8	860 5
	18,8° C.	15,0° C.	19,1° C.	19,0° C.	13,6° C.
Kohlensäure					
	0,015 886	0,01368	0,016 418		
	15 181	1499	15 425		
	14 455	1427	1 439		
	20,0° C.	16,6° C.	18,5° C.		

Die Ungleichungen, die theoretisch abgeleitet worden, sind also durchweg bestätigt. Hervorzuheben ist, dass beinahe $\mu_m : \mu_m' = 1 + 4b/R$ ist; es war bei den Dimensionen der hier angewandten Scheibe $1 + 4b/R = 1,099$, resp. $= 1,141$; der Scheibenradius 79,5 mm. Nimmt man eine grössere Scheibe, etwa von 100 mm, und wählt die Entfernung gleich 1, so ist $\mu_m : \mu_m' = 1,04$. Man kann also die Genauigkeit sicher mittelst VIII und IX bis auf 2% bringen und sogar auf mehr, da μ_m' dem wahren Werthe entschieden näher liegt als μ_m . Ferner ist die Rechnung von μ_m bedeutend einfacher, da die Grösse α in X umständlich zu berechnen ist. Es sei mir gestattet, die aus obigen Zahlen berechneten Verhältnisse $\mu_m'' : \mu_m'$ im Folgenden zusammenzustellen:

b mm	Kohlensäure	Luft	Wasserstoff
2,802	1,072	1,069	{ 1,065 }
2,668	—	1,068	—
1,967	{ 1,050 }	1,048	1,045
1,834	1,029	1,048	1,037

Einen Einfluss der Grösse der Radien kann man bei diesen Zahlen, die mittelst verschiedener Scheiben zum Theil gewonnen wurden, nicht entnehmen.

Als ich mich mit diesen Arbeiten befasste, lag es in meiner Absicht, die äussere Reibung zwischen Wasser und Quecksilber zu berechnen, wobei sich mir zunächst die vorstehenden theoretischen Ergebnisse darbieten. Die bei jener ursprünglich beabsichtigten Untersuchung einzuschlagende

Methode ist eben besprochen. Die im Wasser schwingende Scheibe musste ihre Bewegung bis zu dem darunter befindlichen Quecksilber durch das Wasser fortpflanzen, die Rückwirkung musste dann das Material zur Rechnung liefern, vorausgesetzt dass die inneren Reibungsconstanten von Wasser und Quecksilber bekannt seien.

Da sich jedoch die Formeln für diesen Fall so umständlich gestalteten, und da mir geeignete Vorrichtungen, um den Abstand der unteren Scheibenfläche vom Quecksilber mit genügender Genauigkeit zu messen, fehlten, so unterzog ich mich dieser Arbeit nicht, sondern prüfte vielmehr mittelst Gleichung (XI), ob ein Haften zwischen Wasser und Quecksilber stattfände oder nicht. Ergab die Rechnung bei verschiedener Entfernung dieselbe innere Reibungsconstante für das Quecksilber, so musste ein Haften stattfinden, entgegengesetzten Falls nicht. Die Rechnung bietet hier keine Schwierigkeit, nur genügte die Bestimmung der Entfernung b nicht der beanspruchten Genauigkeit, und die Aufgabe musste umgekehrt gelöst werden: Aus den Beobachtungsdaten, Decrement und Schwingungsdauer, musste die Entfernung berechnet werden, eine sehr umständliche Arbeit. Folgendes sind die Resultate, wo μ'_3 die innere Reibungsconstante des Quecksilbers bezeichnet. — Mit Zugrundelegung von:

b	berechn. sich μ'_3	Temperatur	$\epsilon = \pm 1$	b mm	
				beobacht.	berechn.
4,0	1,542	?	+1	3,85	(4,0)
2,94	1,56	?	+1	3,1	(2,94)
1,536	1,54	?	-1	1,6	(1,536)
2,62	1,57	20,0	+1	2,7	(2,62)
2,35	1,5	19,0	+1	2,5	(2,35)
1,74	1,5	19,0	-1	1,7	(1,74)
1,00	1,6	20,0	-1	1,05	(1,00)

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Betrag der Gleitung nicht bedeutend sein kann, vielmehr schliesse ich in Uebereinstimmung mit Warburg¹⁾, dass ein Haften stattfindet. Die Zahlenwerthe von μ hat Th. Schmidt bestätigt gefunden.

1) Warburg, Pogg. Ann. **140**. p. 367. 1870.

Schliesslich noch einige Bemerkungen. Unter anderen führte ich die Rechnung für den Fall durch, dass zwei Scheiben auf derselben Axe sich so benachbart sind, dass das zwischen den Scheiben befindliche Medium von beiden Scheiben in Schwingung versetzt wird. Dabei ergab sich der a priori einleuchtende Satz, hier aber analytisch, dass bei grosser Annäherung der Scheiben das Zwischenmedium gar keine Reibung verursacht, sondern einfach mit der Scheibe mitschwingt.

Ferner lehren die Gleichungen (V) und (VI) Grenzen herzuleiten für die Entfernung, bis zu welcher das Medium noch in merkliche Schwingung versetzt wird. Bei wachsender Entfernung nämlich geht der Versuch, den diese Gleichungen berechnen lassen (also der abgeänderte Maxwell'sche, wo nur die untere Fläche der Scheiben einer festen Scheibe genähert wird) in den von Coulomb über; es durchlaufen die Grösse μ_m , μ'_m bei wachsender Entfernung alle Werthe von μ bis μ_c , resp. μ'_c . Trage ich also in Gleichung (V), resp. (VI) als Werth des Decrements den ein, welchen der Apparat in (wirklich) als unbegrenzt anzusehenden Medien gezeigt hat, ebenso die Schwingungsdauer (diese ist fast unveränderlich), ersetze die Grössen μ_m und μ'_m also durch μ_c und μ'_c , so können wir daraus die Grenzwerte H ableiten, wo der Maxwell'sche Versuch in den von Coulomb übergeht. Es ist sehr wichtig, diese Grenze zu kennen, da man dieser entsprechend die Dimensionen der Gehäuse, welche die schwingenden Apparate gegen Zug schützen, wählen muss.

Die Formeln, die bei Flüssigkeiten an Stelle von Gl. (V) und (VI) treten, habe ich aus angeführten Gründen nicht gegeben; auch hier gestaltet sich die Rechnung sehr complicirt, und konnte man nur durch allmähliche Approximation das Resultat für das Wasser ziehen. Für den von mir benutzten Apparat ergab sich die Entfernung, bis zu welcher die Bewegung sich fortpflanzt:

für Luft $27,6 > H > 18,2$ mm (I. Drehungsmoment) u. f. Wasser $10,6 < H < 13,8$
 und $24,7 > H > 17,1$ „ (II. „ „ „ „ „ „ $10,6 < H < 16,5$

Es ist ersichtlich, dass aus Gleichung (VI) die untere, aus (V) aber die obere Grenze abgeleitet wird, denn meine Theorie setzt den Effect der Reibung zu gross an, also muss sich die gesuchte Entfernung zu klein ergeben; umgekehrt ist es mit jener in (V) verkörperten Rechnungsweise. Da ferner meine Formeln genauere Werthe liefern, so liegt die untere Grenze näher. Für meinen Apparat würde also für die Luft $H = 20$ mm, für Wasser aber $H = 11$ mm sein; darnach würde sich die Bewegung im Wasser ungefähr einhalbmahl so weit fortpflanzen wie in der Luft. Jene Entfernungen H sind aber jedenfalls bis zu einem gewissen Grade abhängig von den Constanten des Apparats.

**VII. Bestimmung der Reibung von Flüssigkeiten
nach der Methode von Maxwell;
von Theodor Siegfried Schmidt aus Breslau.**

(Hierzu Taf. V Fig. 4.)

§ 1. Der erste, welcher die Abnahme der Amplituden einer innerhalb einer Flüssigkeit schwingenden Scheibe dazu benutzte, den Reibungswiderstand der Flüssigkeit zu bestimmen, war Coulomb.¹⁾ Auf F. Neumann's Anregung nahm O. E. Meyer diese Untersuchungen auf und führte das Experiment theoretisch durch.²⁾ Er nahm die Tiefe der Flüssigkeit, in welcher die Scheibe ihre Schwingungen ausführte, so gross an, dass sie in der Rechnung gleich unendlich gesetzt werden durfte, und leitete unter dieser Voraussetzung Formeln ab, welche es gestatteten, den Reibungscoefficienten einer Flüssigkeit in absolutem Maasse zu berechnen. Nach den von ihm entwickelten Formeln ist eine grosse Anzahl von Experimenten über Flüssigkeiten und Gase ausgerechnet worden. Zur Bestimmung des Reibungscoefficienten der Gase hat J. Clerk Maxwell³⁾ das Experiment wesentlich

1) Coulomb, Mém. de l'Inst. nat. 3. an 9. p. 246.

2) O. E. Meyer, Crelle's Journ. 59. p. 229. 1861 u. 62. p. 201. 1863.

3) Maxwell, Phil. Trans. 156. p. 249. 1866.

abgeändert. Er liess ein System von drei Scheiben zwischen vier festen Scheiben schwingen und brachte die Entfernung der schwingenden und festen Scheiben, welche sehr klein angenommen wurde, in Rechnung. Unter gewissen Voraussetzungen gestaltete sich die Theorie dieses Experimentes sehr einfach und erwies sich in voller Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Dies bestimmte O. E. Meyer dazu, das Maxwell'sche Experiment auch auf Flüssigkeiten anwenden zu lassen. Die festen Scheiben würden bei diesen durch den Boden des Gefässes zu ersetzen sein, und es kam darauf an, eine bequeme Vorrichtung zu ersinnen, die Entfernung von Scheibe und Boden leicht und scharf zu messen. An einem noch ziemlich unvollkommenen Apparate arbeitete zuerst L. Grossmann.¹⁾ Er wies nach, dass es in der That möglich sei, auf diese Weise auch für Flüssigkeiten den Reibungscoefficienten zu ermitteln, und leitete Formeln ab, welche gestatten, eine obere Grenze für den Reibungscoefficienten anzugeben. Als er, durch Verhältnisse genöthigt, die Arbeit abbrach, wurde der Verfasser mit dieser Aufgabe betraut. In meiner Dissertation²⁾ führte ich zunächst die Theorie des Experimentes durch, und es gelang mir, mehrere einfache Formeln zur Berechnung des Reibungscoefficienten zu ermitteln. Auch fand ich das zunächst freilich nur theoretisch interessante Resultat, dass das logarithmische Decrement der schwingenden Scheibe für eine bestimmte Dicke der Flüssigkeitsschicht einen kleinsten Werth besitzt. Der Apparat war inzwischen nach den Erfahrungen L. Grossmann's und den Angaben O. E. Meyer's vervollkommen worden und gestattete, die Dicke der Flüssigkeitsschicht leicht zu messen.

Eine genaue Berechnung des Reibungscoefficienten aus den zahlreichen Beobachtungen, welche ich anstellte, scheiterte jedoch stets an der Schwierigkeit, die Temperatur der dünnen Flüssigkeitsschicht scharf zu messen, sodass es in

1) L. Grossmann, Siehe auch die vorige Abhandlung.

2) Th. S. Schmidt, Die vorliegende Abhandlung ist im wesentlichen ein Abdruck derselben.

der Folge unerlässlich sein wird, bei constanter Temperatur zu beobachten. Aber zur Bestimmung der Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur eignet sich diese Methode überhaupt nicht, hierzu gibt das Strömen der Flüssigkeit durch Capillarröhren ein viel sichereres Mittel. Ich möchte den Nutzen der Maxwell'schen Methode in etwas ganz anderem suchen.

Die Oberfläche der Flüssigkeiten nämlich ist in neuerer Zeit mehrfach der Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen geworden. Nach Plateau¹⁾ besitzt sie eine besondere Zähigkeit, nach Marangoni²⁾ eine gewisse Elasticität, nach Oberbeck³⁾ findet in ihrer Nähe eine rapide Zunahme des Coëfficienten der inneren Reibung statt. Die Methode nun, welche in den folgenden Seiten entwickelt werden wird, gestattet, denjenigen Theil des logarithmischen Decrementes zu berechnen, welcher allein von dem Einflusse der Oberfläche herrührt, und setzt uns also in ausgezeichnete Weise in den Stand, für verschiedene Flüssigkeiten die an der Oberfläche stattfindenden Verhältnisse zu studiren. In die Theorie selbst konnte freilich der Einfluss der Oberfläche nicht aufgenommen werden, schon aus dem Grunde nicht, weil die Abhängigkeit der Bewegung der Flüssigkeitsringe vom Radius nicht näher untersucht wurde.

Das Experiment war folgendes: Eine cylindrische Glasscheibe vom Radius R mm und dem Trägheitsmomente M mg mm² ist an einem elastischen Drahte so aufgehängt, dass ihre Hauptträgheitsaxe mit der des Drahtes zusammenfällt. Ihre untere Fläche berührt gerade eine Flüssigkeit, welche sich in einem der Scheibe conaxialen cylindrischen Gefässe befindet und dasselbe bis zur Höhe von c_1 mm anfüllt. Es soll das Gesetz ermittelt werden, nach welchem die Bewegung der Scheibe und der Flüssigkeit vor sich geht, unter der Voraussetzung, dass die Flüssigkeit an der Scheibe und am Gefässboden haftet.

1) Plateau, Pogg. Ann. **141**. p. 44. 1870.

2) Marangoni, Nuov. Cim. (2) **5** u. **6**. p. 239. 1872; (3) **3**. p. 50, 97, 192. 1879.

3) Oberbeck, Wied. Ann. **11**. p. 634. 1880.

§ 2. Ich mache die Axe des Drahtes zur X -Axe und rechne x von der unteren Fläche der Scheibe an positiv nach unten. Ist die Flüssigkeitsschicht dünn, so wird die Annahme¹⁾, dass alle der Scheibenfläche und dem Gefässboden parallelen Flüssigkeitsschichten sich wie compacte Scheiben bewegen, der Wahrheit sehr nahe kommen; bei der obersten und letzten Schicht findet dieses Verhältniss unter der Voraussetzung des Haftens ganz gewiss statt. Ist dann D die Dichtigkeit, η der Reibungscoefficient, so ergibt sich für die Winkelgeschwindigkeit ψ einer Schicht im Abstände x von der Scheibe die Differentialgleichung:

$$D \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2},$$

für welche unter Voraussetzung des Haftens die Bedingungen gelten, dass:

für $x = c_1$ $\psi = 0$ sei, und ebenso

„ $t = 0$ $\psi = 0$ sei; dass dagegen

„ $x = 0$ die Flüssigkeit die Geschwindigkeit der Scheibe habe. Ist τ das Torsionsmoment des Drahtes, M das Trägheitsmoment, R der Radius der Scheibe, so ergibt sich ohne principielle Schwierigkeit für die Bewegung der Scheibe die Differentialgleichung:

$$M \frac{d^2 q}{dt^2} = -\tau q + \frac{R^4 \pi}{2} \eta \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_0,$$

wenn q die Ablenkung der Scheibe aus der Ruhelage bezeichnet; hierbei ist:

$$\eta'_{x=0} = \frac{dq}{dt}.$$

Uebrigens soll zur Zeit $t = 0$ $q = \Phi_0$ sein.

Ich werde das Problem nach O. E. Meyer's Vorgange so lösen, dass ich zuerst die erste Differentialgleichung integriere und obige Gleichung zur Constantenbestimmung benutze. Indem ich mich in der Bezeichnung an diejenige von O. E. Meyer in der für derartige Untersuchungen grundlegenden Abhandlung²⁾ anschliesse, setze ich:

1) Diese Annahme macht auch Maxwell; sie scheint mir für Flüssigkeiten noch zulässiger zu sein als für Gase.

2) O. E. Meyer, Crelle's Journ. 59. p. 229. 1861.

$$x = y \sqrt{\frac{\eta}{D}}, \quad c_1 = c \sqrt{\frac{\eta}{D}}, \quad \frac{t}{M} = \alpha^4,$$

$$\frac{\pi R^4}{4M} \sqrt{\eta D} = \beta$$

und erhalte nun folgendes transformirte System von Gleichungen:

$$(1) \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2},$$

und es soll für:

$$(2) \quad y = c \quad . \quad . \quad . \quad \psi = 0,$$

$$(3) \quad y = 0 \quad . \quad . \quad \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -\alpha^4 \varphi + 2\beta \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)_0,$$

$$(4) \quad t = 0 \quad . \quad . \quad \psi(y) = 0 \text{ und } \frac{d\varphi}{dt} \text{ und } \varphi = \Phi_0 \text{ sein.}$$

Die vollständige Lösung von (1) ist bekanntlich:

$$\psi = \sum e^{-m^2 t} (A \sin my + B \cos my),$$

wo m , A , B Constanten sind und die Summe Σ über alle particularen Integrale auszudehnen ist. Unter Berücksichtigung von (2), (3), (4) ergibt sich:

$$(5) \quad \psi = \sum e^{-m^2 t} B \frac{\sin m(c-y)}{\sin mc},$$

wo für m die Bestimmungsgleichung gilt:

$$(6) \quad \operatorname{ctg} mc = \frac{m^4 + \alpha^4}{2\beta m^3},$$

und für B :

$$B = \frac{\alpha^4 \Phi_0}{2\beta m^2 \left\{ \frac{1}{2\beta} \left(1 - \frac{c}{2} \right) + \frac{c}{2} + \frac{\alpha^4 c}{8\beta^2 m^3} + \frac{\alpha^4}{4\beta m^2} + \frac{cm^2}{8\beta^2} - \frac{\alpha^4}{2\beta m^4} \left(1 + \frac{c}{2} \right) \right\}}.$$

Die Gleichung (6) ist für die Berechnung der Reibungsconstanten von der grössten Wichtigkeit; ich will zunächst die analoge Gleichung entwickeln, welche gilt, wenn die Flüssigkeit an der Scheibe und am Boden gleitet.

§ 3. Für die Bewegung eines Flüssigkeitstheilchens im Innern bleibt auch dann selbstverständlich die Gleichung bestehen:

$$D \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

Ebenso bleibt die Bedingung erhalten, dass für $t=0$ $\varphi = \Phi_0$, $\psi = 0$ und $d\varphi/dt = 0$ sein soll.

Ist E die Constante der äusseren Reibung, so besteht für $x = c_1$ die Gleichung:

$$D \frac{\partial \psi}{\partial t} dx = - \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx - \psi E,$$

welche sofort die Bedingung liefert:

$$\eta \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{c_1} = - (\psi)_{c_1} E.$$

Ist ψ_1 die Geschwindigkeit der Scheibe, so ergibt sich für $x = 0$, also für ein Theichen der obersten Schicht die Bedingung:

$$(\psi - \psi_1) E = \eta \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_0.$$

Die Bedingungsgleichung der Scheibe lautet:

$$M \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = - \tau \varphi + \int_0^R d\tau \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot (\psi_1 - \psi) r^3 E,$$

aus welcher sich unter Berücksichtigung der vorigen Gleichung ergibt:

$$M \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = - \tau \varphi + \frac{R^4 \pi}{2} \eta \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_0.$$

Führen wir dieselben Abkürzungen wie im vorigen Paragraphen ein, so erhalten wir, wenn wir abkürzend:

$$\frac{VD\eta}{E} = \zeta$$

setzen, folgendes System von Gleichungen:

$$(7) \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2},$$

$$(8) \quad \text{für } y = c \text{ soll } \zeta \frac{\partial \psi}{\partial y} = - \psi,$$

$$(9) \quad \text{für } y = 0 \text{ soll } \psi - \psi_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)_0$$

sein; $\psi_1 = (d\varphi/dt)$ soll aber der Gleichung genügen:

$$(10) \quad \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = - \alpha^4 \varphi + 2\beta \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)_0.$$

Endlich soll für $t = 0$:

$$(11) \quad q = \Phi_0, \quad \frac{d\varphi}{dt} = 0, \quad \psi = 0 \quad \text{sein.}$$

Zunächst ergibt sich wie oben als vollständige Lösung von (7):

$$\psi = \sum e^{-m^2 t} (A \sin m y + B \cos m y).$$

Da die Bedingung (4) für alle Zeiten gilt, so muss:

$$A = B \frac{m \zeta \sin m c - \cos m c}{m \zeta \cos m c + \sin m c} = -B F(m)$$

$$\text{sein, wo:} \quad F(m) = \frac{\text{ctg } m c - m \zeta}{m \zeta \text{ctg } m c + 1} \quad \text{ist.}$$

Hieraus folgt:

$$\psi = \sum B \frac{m \zeta \cos m(c-y) + \sin m(c-y)}{m \zeta \cos m c + \sin m c}.$$

Hieraus lässt sich ψ_0 , $(\partial \psi / \partial y)_0$ ermitteln, und sodann nach (9) $d\varphi/dt$, also auch $d^2\varphi/dt^2$ und φ bestimmen. Setzt man diese Grössen in (10) ein, so ergibt sich, dass diese Gleichung nur dann für alle Zeiten bestehen kann, wenn:

$$(12) \quad F(m) = \frac{m^4 + \alpha^4}{2\beta m^3} (1 + m \zeta F(m)) \quad \text{ist.}$$

Ich will das allgemeine Problem nicht weiter verfolgen, da es mir vor allem nur auf die Ableitung der Gleichung (12) ankommt. Die letztere geht für $\zeta = 0$, also für $E = \infty$, d. h. wenn ein Haften stattfindet, in die Gleichung (6) des vorigen Paragraphen über.

§ 4. Betrachte ich zunächst den Fall, dass die Scheibe ohne Reibung in dem Medium schwingt, so habe ich ν , also auch $\beta = 0$ zu setzen. Dann erhält Gleichung (3) die Form:

$$\frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -\tau \varphi.$$

Diese Gleichung hat die grösste Aehnlichkeit mit der Pendelgleichung und zeigt, dass in diesem Falle periodische Schwingungen eintreten werden. Die Gleichung (6), welche die Gestalt:

$$m^4 + \alpha^4 = 0$$

annimmt, liefert in diesem Falle vier complex imaginäre Wurzeln m . Dass auch in dem Falle, wenn Reibung stattfindet, vier complexe Wurzeln auftreten können, hat O. E.

Meyer im 63. Bde. des Crelle'schen Journ. von einer Gleichung bewiesen, welche mit Gl. (6) durchaus übereinstimmt. Für den Fall einer sehr kleinen Entfernung c_1 scheint jedoch der Beweis, dass die vier complexen Wurzeln in der That auftreten, noch besonders geführt werden zu müssen. Hierzu construire ich in bekannter Weise die Curven, welche entstehen, wenn ich zu den Grössen m als Abscissen die Werthe der beiden Seiten der Gleichung:

$$(6) \quad \operatorname{ctg} mc = \frac{m^4 + \alpha^4}{2\beta m^3}$$

als Ordinaten zeichne. Setzen wir:

$$z_1 = \operatorname{ctg} mc \text{ und } z_2 = \frac{m^4 + \alpha^4}{2\beta m^3},$$

so wird m dann eine reelle Wurzel von Gl. (6) sein, wenn es die Abscisse eines Schnittpunktes beider Curven ist; für diesen ist nämlich $z_1 = z_2$.

Die Curve z_1 besteht aus unendlich vielen Zweigen, welche von $+\infty$ an steil herabfallen, die M -Axe schneiden und dann steil bis $-\infty$ sinken, und zwar ist:

$$z_1\left(\frac{i\pi}{c} + \delta\right) = \infty \text{ für } i = 0, 1, 2 \dots \infty$$

$$z_1\left(\frac{2i+1}{2} \frac{\pi}{c}\right) = 0 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

$$z_1\left(\frac{i\pi}{c} - \delta\right) = -\infty \text{ für } \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

wo δ eine unendlich kleine Grösse ist. Es ist ferner $z_2(0) = \infty$ und

$$\frac{dz_2}{dm} = \frac{m^4 - 3\alpha^4}{2\beta m^4}.$$

Mithin erreicht die Curve für $m = \alpha \sqrt[4]{3}$ ein Minimum.

Ist δ eine sehr kleine Grösse, so ist:

$$z_1(\delta) = \frac{1}{\delta}, \quad z_2(\delta) = \frac{\alpha^4}{2\beta} \cdot \frac{1}{\delta^3}.$$

Während also die Cotangenten für ein sehr kleines m unendlich gross wie $1/\delta$ werden, wird dagegen ebendasselbst z_2 unendlich wie $1/\delta^3$, denn $\alpha^4/2\beta$ hat seiner Definition nach jedenfalls einen endlichen Werth. Daher bleibt in unmittelbarer

Nähe der Ordinate z_2 stets oberhalb des ersten Zweiges von z_1 .

Nun können zwei Fälle eintreten: die kleinste Ordinate von z_2 ist entweder kleiner oder grösser als die Ordinate von z_1 für $m = \alpha \sqrt[4]{3}$. Ist $z_1 < z_2$, so wird der erste Zweig von z_1 zweimal, jeder andere aber nur einmal von z_2 geschnitten.

In diesem Falle hat Gl. (6) augenscheinlich nur reelle Wurzeln. Wird aber für $m = \alpha \sqrt[4]{3}$ $z_2 > z_1$, so verschwinden die beiden Durchschnittspunkte von z_2 mit dem ersten Zweige von z_1 ; d. h. es werden zwei Wurzeln imaginär, und da auf der negativen Seite der M -Axe dasselbe Verhältniss im dritten Quadranten besteht, so werden gleichzeitig vier Wurzeln m imaginär, sobald:

$$z_2 > z_1$$

wird. Ich zeige nun, dass diese Ungleichung für meine Versuche bestand. Es soll also:

$$\frac{2\alpha}{\sqrt[4]{27}\beta} > \operatorname{ctg} \alpha \sqrt[4]{3} c$$

sein. Da stets $\operatorname{ctg} mc > 1/(mc)$ ist, so wird die verlangte Ungleichung bestehen, wenn:

$$\frac{2\alpha}{\sqrt[4]{27}\beta} > \frac{1}{\alpha c \sqrt[4]{3}} \quad \text{oder} \quad c > \frac{\beta}{2\alpha^3} \sqrt[4]{9}$$

ist. Tragen wir für c , β , α^2 ihre Werthe ein und berücksichtigen, dass:

$$\alpha^4 = \frac{r}{M} = \frac{\pi^2}{T^2}$$

ist, wo T die Schwingungszeit der Scheibe im leeren Raume ist, so ist zu zeigen, dass:

$$c_1 > \frac{R^4 T \eta}{8M} \sqrt[4]{9}$$

ist. Für meinen Apparat betrug:

$$R = 84,13 \text{ mm}, \quad M = 10^{10} \cdot 1,6803 \text{ mg mm}^2,$$

$$T = 29,8129 \text{ sec.}$$

Da für die meisten Flüssigkeiten $\eta < 2$ ist, so wird selbst für $\eta = 2$ nur verlangt, dass $c_1 > 0,038 \text{ mm}$ ist. Diese Bedingung war für meine Versuche stets erfüllt.

Die reellen Wurzeln der Gleichung (6) werden dargestellt durch die Abscissen der Durchschnittspunkte von z_2 mit den unendlich vielen Zweigen von z_1 . Die Schnittpunkte werden eintreten hinter den Werthen:

$$m = \frac{i\pi}{c} \text{ für } i = 1, 2 \dots \infty.$$

Die reellen Wurzeln von (6) werden also sein:

$$\frac{\pi}{c} + \delta_1, \quad \frac{\pi}{c} + \delta_2, \quad \frac{\pi}{c} + \delta_3, \dots,$$

wo $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ kleine Grössen sind. Da ferner das Minimum von z_2 für einen zwischen $m = 0$ und $m = \pi/c$ gelegenen Werth eintritt (denn für meine Versuche wenigstens ist $\sqrt[4]{3\pi^2/T^2} < \pi/c$), so bilden die Grössen $\delta_1, \delta_2, \delta_3 \dots$ eine abnehmende Reihe.

Die kleinste reelle Wurzel ist somit $> \pi/c$ oder $> \pi/c_1 \cdot \sqrt{\eta}/D$. Für die meisten Flüssigkeiten ist $\sqrt{\eta}/D$ ein unechter Bruch, und bei meinen Versuchen überstieg c_1 den Werth 3 mm nicht. Daher ist die kleinste bei diesen Versuchen auftretende reelle Wurzel noch $> \pi/3$. Alle folgenden reellen Wurzeln sind grösser und wachsen bis ins Unendliche.

Was die den reellen Wurzeln m entsprechenden Constanten B betrifft, so zeigt eine kleine Ueberlegung, dass dieselben immer kleiner werden, je grösser die Wurzel m ist.

Nun geht in die Lösung des Problems der Factor $e^{-m^2 t}$ ein. Nehmen wird $t = T_1$ an, wollen also den Werth von ψ nach einer Schwingung ermitteln, so ist der grösste Werth dieser Grösse kleiner als $e^{-(\pi^2/9) T_1}$. Da für meine Versuche ungefähr $T_1 = 30$ Sec. war, so muss selbst der grösste von den reellen Wurzeln herrührende Term verschwinden, da $e^{-.98}$ der Null gleich gesetzt werden kann. Aber auch, wenn c_1 einen bedeutenden Werth hat, so leuchtet ein, dass $e^{-m^2 t}$ so klein gemacht werden kann, wie man will, wenn man nur wartet, bis t einen genügend grossen Werth besitzt.

Somit haben sämmtliche reelle Wurzeln der Gleichung (6) keinen messbaren Einfluss und können daher vernachlässigt werden.

Die Gleichung (6) besitzt aber, wie gezeigt ist, ausser unendlich vielen reellen Wurzeln noch vier imaginäre.

Genügt m der Gleichung (6), so genügt ihr auch $-m$; genügt ihr $m = a + bi$, wo $i = \sqrt{-1}$ ist, so genügt ihr auch $m' = a - bi$. Sind also a und b zwei positiv reelle Grössen, so sind die vier complexen, allein in Betracht kommenden Wurzeln von (6):

$$\begin{aligned} m_1 &= a + bi & m_2 &= -a - bi \\ m_1' &= a - bi & m_2' &= -a + bi. \end{aligned}$$

Die Gleichung (6) erhält jetzt die Gestalt:

$$(6_a) \quad -\frac{\sin 2ac - i \sinh 2bc}{\cos 2ac - \cosh 2bc} = A + iB,$$

wo der hyperbolische Sinus:

$$\sinh 2bc = \frac{e^{+2bc} - e^{-2bc}}{2}$$

und der hyperbolische Cosinus:

$$\cosh 2bc = \frac{e^{+2bc} + e^{-2bc}}{2}$$

ist, und abkürzend gesetzt ist:

$$(13_a) \quad A = a \frac{(a^2 + b^2)^3 + a^4(a^2 - 3b^2)}{2\beta(a^2 + b^2)^3} \quad \text{und:}$$

$$(13_b) \quad B = b \frac{(a^2 + b^2)^3 + a^4(b^2 - 3a^2)}{2\beta(a^2 + b^2)^3}.$$

Das Summenzeichen in der Gleichung (5) ist jetzt so zu verstehen, dass die Summation über die vier imaginären Wurzeln m_1, m_1', m_2, m_2' auszudehnen ist. Dann ergibt sich nach geeigneter Umformung und Vereinigung:

$$(14) \quad \psi = \frac{(a^2 + b^2)^2}{4abi} \Phi_0 \left\{ e^{-m_1'^2 t} \frac{\sin m(c-y)}{\sin mc} - e^{-m_1^2 t} \frac{\sin m_1(c-y)}{\sin m_1 c} \right\}$$

$$(15) \quad \text{und } \varphi = \frac{(a^2 + b^2)^2 \Phi_0}{4abi} \left\{ \frac{e^{-m_1'^2 t}}{m_1'^2} - \frac{e^{-m_1^2 t}}{m_1^2} \right\}.$$

Vereinigt man die Exponentialfunctionen mit complexen Exponenten und die Kreisfunctionen mit complexen Argumenten, so zeigt es sich, dass φ und ψ reell sind, und zwar ist:

$$(14_a) \quad \left\{ \begin{aligned} \psi &= -\frac{(a^2 + b^2)^2 \Phi_0}{4ab} e^{-(a^2 - b^2)t} \left\{ A e^{by} \cos(ay - 2abt) \right. \\ &\quad - A e^{-by} \cos(ay + 2abt) + (B + 1) e^{by} \sin(ay + 2abt) \\ &\quad \left. + (B - 1) e^{-by} \sin(ay - 2abt) \right\}, \end{aligned} \right.$$

$$(15_a) \quad \text{und } q = \frac{\Phi e^{-(a^2-b^2)t}}{2ab} \left\{ (a^2-b^2) \sin 2abt + 2ab \cos 2abt \right\}.$$

J. Clerk Maxwell gibt in seiner diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung¹⁾ eine etwas abweichende Lösung des Problems, welche daher kommt, dass er den Anfangszustand für $t=0$ nicht berücksichtigt. Auch ist daselbst nichts darüber gesagt, weshalb die unendlich vielen reellen Wurzeln von (6) zu vernachlässigen sind.

§ 5. Betrachte ich das bestimmte Integral:

$$\int_0^c \frac{\cos m(c-y) \cos m'(c-y)}{\sin mc \sin m'c} dy = \frac{m \operatorname{ctg} m'c - m' \operatorname{ctg} mc}{m^2 - m'^2}$$

und setze voraus, dass m und m' zwei complex imaginäre Wurzeln von (6) sind, so folgt:

$$\int_0^c \frac{P^2 + Q^2}{p^2 + q^2} dy = \frac{\alpha^4 (a^2 - b^2)}{\beta (a^2 + b^2)^3}.$$

Da die linke Seite stets positiv ist, so muss es auch die rechte sein. Da a und b , und α positiv reell sind, so folgt:

$$(16) \quad a^2 - b^2 = l > 0.$$

Ferner ist:

$$\int_0^c \frac{\sin m(c-y) \sin m'(c-y)}{\sin mc \sin m'c} dy = \frac{m \operatorname{ctg} mc - m' \operatorname{ctg} m'c}{m^2 - m'^2}.$$

Unter der Voraussetzung, dass m und m' complex imaginäre Wurzeln von (6) sind, ergibt sich:

$$\int_0^c \frac{M^2 + N^2}{m^2 + n^2} dy = \frac{1}{2\beta} \left\{ \frac{\alpha^4}{(a^2 + b^2)^2} - 1 \right\}.$$

Hierzu muss stets:

$$\alpha^4 > (a^2 + b^2)^2 \quad \text{sein, oder} \quad \frac{T}{M} = \frac{\pi^2}{T^2} > (a^2 + b^2)^2,$$

wo T die Schwingungszeit der Scheibe im leeren Raume ist.

Da nun nach (16):

$$a - b > 0, \text{ so folgt } (a^2 + b^2) > 2ab, \text{ mithin erst recht:}$$

$$(17) \quad a^2 > 2ab \quad \text{oder} \quad \frac{\pi}{a^2} < \frac{\pi}{2ab}.$$

1) Maxwell, Phil. Trans. 156. p. 1. 1866.

Betrachten wir nun die Gleichungen (14_a) und (15_a), so erkennen wir zunächst, dass die Scheibe pendelartige Schwingungen um ihre Hauptaxe ausführen muss. φ nimmt dieselben Werthe an, wenn das Argument um 2π wächst, wo π eine ganze Zahl angibt. Setze ich das Argument gleich:

$$2ab\left(t + \frac{2\pi}{2ab}\right),$$

so nimmt φ dieselben Werthe wieder an, wenn eine Zeit von $2\pi/2ab$ Secunden verflossen ist; diese Zeit nennt man die doppelte Schwingungszeit. Als die einfache Schwingungszeit ergibt sich:

$$T_1 = \frac{\pi}{2ab}, \quad 2ab = \frac{\pi}{T_1} = \alpha_1^2,$$

und so bedeutet denn die Ungleichheit (17) nichts anderes als:

die Schwingungszeit der Scheibe im leeren Raume ist kleiner als diejenige in der Flüssigkeit.

Die Ungleichung (16) aber sagt aus, dass die Amplituden in geometrischer Progression abnehmen; der Exponent der Reihe bezogen auf die Zeiteinheit ist $l = a^2 - b^2$, dieselbe Grösse, welche man gewöhnlich das logarithmische Decrement nennt. Man darf jedoch nicht übersehen, dass es sich hier auf natürliche Logarithmen bezieht. Die Ungleichheit $(a^2 + b^2)^2 < \alpha^4$ kann somit geschrieben werden:

$$l^2 < \pi^2 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1^2} \right),$$

welche Beziehung besagt, dass das logarithmische Decrement nie unendlich gross werden kann, sondern stets unterhalb der Grenze π/T bleiben muss.

§ 6. Es bleibt schliesslich die Aufgabe, aus den beobachtbaren Grössen: Entfernung c_1 , logarithmisches Decrement l und der Schwingungszeit T_1 durch geeignete Formeln die Grösse des Reibungscoefficienten η in absolutem Maasse zu ermitteln.

Hierzu erinnern wir uns der Gleichung:

$$\operatorname{ctg} mc = \frac{m^4 + \alpha^4}{2\beta m^3}.$$

Ist c_1 sehr klein, so kann gesetzt werden:

$$(18) \quad \operatorname{ctg} mc = \frac{1}{mc} = \frac{m^4 + \alpha^4}{2\beta m^3}, \quad \text{oder: } m^4 - \frac{2\beta}{c} m^2 = -\alpha^4,$$

$$\text{mithin } m^2 = l \pm \alpha_1^2 i = \beta/c \pm \sqrt{(\beta^2 - c^2 \alpha^4)/c^2}.$$

Ist nun $c^2 \alpha^4 > \beta^2$, also:

$$c_1 > \frac{R^4 T}{4M} \eta,$$

so finden folgende Beziehungen statt:

$$l = \frac{\beta}{c}, \quad \alpha_1^2 = \frac{1}{c} \sqrt{\alpha^4 c^2 - \beta^2}, \quad \text{oder:}$$

$$(19) \quad 2lc_1 M = \left(\frac{R^4 \pi}{2}\right) \eta, \quad \text{und:}$$

$$(20) \quad c_1^2 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1^2}\right) = \left(\frac{R^4}{4M} \eta\right)^2.$$

Die beiden sehr einfachen Gleichungen (19) und (20) gelten aber nur dann, wenn die Näherungsgleichung (18) erlaubt ist. Diese gilt aber nur für sehr kleine Entfernungen c_1 . Da es aber aus Gründen, die später besprochen werden sollen, misslich ist, Beobachtungen für so ausserordentlich kleine Entfernungen c_1 anzustellen, so habe ich eine Formel abgeleitet, welche auch für etwas grössere Entfernungen gilt.

Indem ich in (6_a) Reelles und Imaginäres trenne und die entstehenden Gleichungen durch Subtraction vereinige, erhalte ich:

$$(6_b) \quad \frac{\frac{\sin 2ac}{a} + \frac{\sinh p \frac{2bc}{b}}{b}}{\cosh p \frac{2bc}{b} - \cos 2ac} = \frac{2l\alpha^4}{(a^2 + b^2)^3 \beta}.$$

Ich löse die linke Seite in eine Reihe auf:

$$\begin{aligned} \frac{\sin 2ac}{a} + \frac{\sinh p \frac{2bc}{b}}{b} &= 4c - \frac{(2c^3)}{3!}(a^2 - b^2) \\ &+ \frac{(2c)^5}{5!}(a^4 + b^4) - \frac{(2c)^7}{7!}(a^6 - b^6) \dots \end{aligned}$$

Ich mache nun die Voraussetzung, dass die folgenden Glieder gegen diese vernachlässigt werden dürfen. Das folgende Glied würde sein:

$$\frac{(2c)^9}{9!}(a^8 + b^8) < \frac{(2c)^9}{9!}(a^2 + b^2)^4,$$

da nach § 5 $(a^2 + b^2)^2 < a^4$ ist, so ist erst recht:

$$\frac{(2c)^9}{9!} (a^8 + b^8) < \frac{(2c)^9}{9!} a^8.$$

Soll nun dieses Glied 10000 mal so klein sein als das erste, also:

$$4c = 10000 \cdot \frac{(2c)^9}{9!} a^8,$$

so muss c genommen werden:

$$c = \frac{\sqrt[9]{0,2835}}{a} = 0,482 \sqrt{T_1}.$$

Man erhält also recht bequeme Entfernungen, wenn man T_1 recht gross wählt; dies geschieht, indem man einen dünnen Aufhängungsdraht anwendet. Bei meinen Versuchen betrug $T_1 = 29,8$ Sec., mithin gilt die Annäherung bis für:

$$c = 2,63.$$

Ferner ist $\cosh p 2bc - \cos 2ac = 2c^2(a^2 + b^2)$

$$- \frac{(2c)^4}{4!} (a^4 - b^4) + \frac{(2c)^6}{6!} (a^6 + b^6).$$

Die übrigen Glieder sind für die berechnete Entfernung zu vernachlässigen. Es ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} \frac{\sin \frac{2ac}{a} + \frac{\sinh p 2bc}{b}}{\cosh p 2bc - \cos 2ac} &= \frac{4c}{2c^2(a^2 + b^2)} \frac{1 - \frac{c^2 l}{3} + \frac{c^4 \alpha_1^4}{30}}{1 - \frac{c^2 l}{3} + \frac{c^4 \alpha_1^4}{90}} \\ &= \frac{2}{c(a^2 + b^2)} \left(1 + 0,21923 \frac{c^4}{T_1^{\frac{1}{2}}} \right). \end{aligned}$$

Für Wasser war die grösste Entfernung, in der ich beobachtete, $c_1 = 2,28$ mm. Hierfür betrug $l = 0,001437$ und $T_1 = 29,816$ Sec. Berechnet man die linke Seite, indem man $c = c_1$ setzt, so ergibt sich 8,384; rechnet man nach der von mir angegebenen Annäherung, so erhält man 8,380. Die Uebereinstimmung ist also befriedigend.

Es ergibt sich somit die Gleichung:

$$(21) \quad \frac{a^4 l}{(a^2 + b^2)^2 \beta} = \frac{\left(1 + 0,21923 \frac{c^4}{T_1^{\frac{1}{2}}} \right)}{c},$$

oder:

$$2lc_1 M = \frac{R^4 \pi}{2} \nu \left(\frac{T}{T_1} \right)^2 \left\{ 1 + \left(\frac{l T_1}{\pi} \right)^2 \right\} \left\{ 1 + 0,21923 \frac{c^4}{T_1^{\frac{1}{2}}} \right\}.$$

Nach dieser Gleichung habe ich meine Beobachtungen berechnet.

Für grosse Entfernungen lässt sich eine ziemlich einfache Formel herleiten. Dann ist nämlich $\operatorname{ctg} mc = -i$ und daher:

$$\begin{aligned} 0 &= (a^2 + b^2)^3 + a^4(a^2 - 3b^2), \\ 1 &= b \frac{a^4(3a^2 - b^2) - (a^2 + b^2)^3}{(a^2 + b^2)^3 \cdot 2\beta}. \end{aligned}$$

Für sehr kleine Decremente darf gesetzt werden $(a^2 + b^2) = \alpha_1^2$. Dann ergibt sich nach geeigneten Umformungen:

$$(22) \quad 2Ml \left(\frac{T_1}{T} \right)^2 \sqrt{\frac{T^2 + T_1^2}{\pi T_1}} = \frac{R^4 \pi}{2} \sqrt{\eta D}.$$

Die Formel (21) hat Aehnlichkeit mit der von Maxwell, die Formel (22) mit der von O. E. Meyer angegebenen. In beiden Fällen treten jedoch an Stelle von unendlichen Reihen geschlossene Ausdrücke, welche die Rechnung vereinfachen.

§ 6. Es soll nun untersucht werden, wie sich das logarithmische Decrement und die Schwingungszeit mit der Entfernung der Scheibe vom Gefässboden ändern.

Zunächst gelten für sehr kleine Entfernungen die Formeln (19) und (20). So lange $\beta^2 - c^2 \alpha^4 < 0$, also $c_1 > (R^4 T/4M)\eta$ ist, hat T_1 einen endlichen Werth. Wie die Gleichung (20) lehrt, wird sich derselbe nur sehr wenig von T unterscheiden, wenn M einen grossen Werth besitzt. Mit wachsender Entfernung muss sodann T_1 kleiner werden und sich schliesslich einem constanten Werthe nähern. Genauer über den Verlauf von T_1 habe ich nicht ermitteln können.

Für $c_1 = (R^4 T/4M)\eta$ wird $T_1 = \infty$; und für diesen ausgezeichneten Werth von c_1 wird, wie die Gleichung (19) zeigt:

$$l = \frac{\pi}{T}.$$

Dies ist der grösste Werth, den das logarithmische Decrement überhaupt annehmen kann; es wird nicht unendlich gross. Die Erfahrung kann dieses Resultat nicht bestätigen, da der Beobachtung nur das Decrement $L = \log e \cdot T_1 \cdot l$ zugänglich ist, welches mit T_1 selbst unendlich wird. Mit wachsender Entfernung wird nun l kleiner, und zwar ist nach (20) das logarithmische Decrement der Entfernung umgekehrt proportional.

Man sollte nun von vornherein erwarten, dass l mit wachsender Entfernung fortwährend kleiner wird und sich asymptotisch einer festen Grenze nähert; d. h. fragen wir nach derjenigen Entfernung, für welche $dl/dc_1 = 0$ ist, für welche also keine Aenderung mehr stattfindet, so sollte sich voraussichtlich $c_1 = \infty$ ergeben. Dem ist indess nicht ganz so.

Verglichen mit der Veränderlichkeit des logarithmischen Decrementes kann die Aenderung der Schwingungszeit ganz vernachlässigt werden. Ist aber zu setzen $T_1 = \text{const.}$, so folgt, da $T_1 = \pi/2ab$ ist, $a(db/dc_1) - b(da/dc_1) = 0$.

Soll $dl/dc_1 = 0$ sein, so muss:

$$a \frac{da}{dc_1} - b \frac{db}{dc_1} = 0,$$

sein. Diese beiden Gleichungen können nur bestehen, wenn $da/dc_1 = db/dc_1 = 0$ ist. Ich betrachte die Gleichung:

$$\frac{\frac{\sin 2ac}{a} + \frac{\sinh 2bc}{b}}{\cosh 2bc - \cos 2ac} = f(c) = \frac{2la}{(a^2 + b^2)^{3/2}}.$$

Soll $dl/dc_1 = 0$ sein, so folgt $\partial f / \partial c_1 = 0$, wo das ∂ die Differentiation nach c_1 andeutet, soweit dasselbe explicite in $f(c)$ vorkommt. Die Function $f(c)$ hat aber die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass:

$$\frac{\partial f}{\partial c_1} = -2 \frac{\sin 2ac \sinh 2bc}{(\cosh 2bc - \cos 2ac)^2},$$

ist. Dieser Ausdruck verschwindet aber nicht nur für $\cosh^2 2bc = \infty$, also für $c_1 = \infty$, sondern auch, wenn:

$$2ac = (2n + 1)\pi \text{ oder } 2n\pi$$

ist. Die Betrachtung von $\partial^2 f / \partial c_1^2$ für diese Werthe von c lehrt, dass dann:

(23) l ein Minimum ist, wenn $2ac = (2n + 1)\pi$,

(24) l ein Maximum ist, wenn $2ac = 2n\pi$

ist. Hiernach muss also l abwechselnd Maxima und Minima besitzen, welche aber bei einigermassen bedeutenden Entfernungen in einander übergehen, da dann der zweite Factor:

$$\frac{\sinh 2bc}{(\cosh 2bc - \cos 2ac)^2},$$

für jeden Werth von c_1 Null ist.

Im experimentellen Theile der Untersuchung werde ich die Beobachtungen mittheilen, welche diese merkwürdige Thatsache vollständig bestätigen. Hätte man ein Mittel, die Entfernung scharf zu bestimmen, für welche l ein Minimum ist, so hätte man in der Beziehung $2ac = \pi$ ein gutes Mittel zur Berechnung der Reibungsconstanten. Da dies bis jetzt nicht vorhanden ist, hat die vorstehende Betrachtung nur insofern grossen Werth, als sie die durchgeführte Theorie aufs vollständigste zu prüfen gestattet.

§ 7. Ich will nun Formeln ableiten, um den Coëfficienten der inneren und äusseren Reibung von Flüssigkeiten zu berechnen, welche an der Scheibe und am Gefässboden gleiten. Hierzu erinnere ich mich der Gleichung:

$$(12) \quad F(m) = \frac{m^4 + \alpha^4}{2\beta m^3} (1 + m\zeta F(m)),$$

wo:
$$F(m) = \frac{\operatorname{ctg} mc - m\zeta}{1 + m\zeta \cot mc},$$

ist. Ich wähle einen solchen Werth von c_1 , dass $\sinh p 2bc = \cosh p 2bc$ gesetzt werden kann, und der zugleich so beschaffen ist, dass $\sin 2ac = 0$, also:

$$2ac = n\pi,$$

ist. Dann kann mit sehr grosser Annäherung gesetzt werden:

$$\operatorname{ctg} mc = -i, \quad \text{also:}$$

$$F(m) = \frac{-i - m\zeta}{1 - m\zeta i} = -i,$$

dann wird also (12):

$$-i = (A + Bi)(1 - i(a + bi)\zeta),$$

und hieraus folgt:

$$(25) \quad 0 = A + \zeta(bA + aB), \quad -1 = B + \zeta(bB - aA),$$

wo A und B die in (13_a) und (13_b) angegebenen Werthe haben. Ich will übrigens einführen:

$$A = \frac{a\mathfrak{A}}{2\beta(a^2 + b^2)^3}, \quad B = \frac{b\mathfrak{B}}{2\beta(a^2 + b^2)^3},$$

dann wird (25): $0 = a\mathfrak{A} + ab\zeta(\mathfrak{A} + \mathfrak{B})$

also: $\zeta = -\frac{\mathfrak{A}}{b(\mathfrak{A} + \mathfrak{B})},$ folglich:

$$(26) \quad E = -\frac{b(\mathfrak{A} + \mathfrak{B})}{\mathfrak{A}} \sqrt{D\eta}.$$

Soll E einen endlichen Werth haben, so muss \mathfrak{A} von Null verschieden sein. Nun ist $\mathfrak{A} = (a^2 + b^2)^3 + \alpha^4(a^2 - 3b^2)$. Also muss $(a^2 + b^2)^3 > \alpha^4(3b^2 - a^2)$ sein; eine Bedingung, welche auch geschrieben werden kann:

$$(26_a) \quad \left\{ \frac{\pi^2}{T_1^2} + l^2 \right\}^{\frac{3}{2}} > \frac{\pi^2}{T^2} \left\{ \left\{ \frac{\pi^2}{T_1^2} + l^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - 2l \right\}.$$

Für Flüssigkeiten, welche an der Scheibe haften, muss nach § 5 $\mathfrak{A} = 0$ sein. Da $\mathfrak{A} + \mathfrak{B} = -2(a^2 + b^2)\{\alpha^4 - \alpha_1^4 - l^2\}$ ist, so folgt:

$$(27) \quad E = \frac{2(a^2 + b^2)b}{\mathfrak{A}} \sqrt{D\eta} \{\alpha^4 - \alpha_1^4 - l^2\}.$$

Aus (25) folgt ferner:

$$aB + bA = -a(A^2 + B^2),$$

$$\text{oder:} \quad b(\mathfrak{A} + \mathfrak{B}) = -\frac{a^2\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}^2b^2}{2\beta(a^2 + b^2)^3}.$$

Hieraus folgt:

$$(28) \quad \sqrt{D\eta} = \frac{2MT_1}{R^4\pi^2} \cdot \frac{a}{a^2 + b^2} \frac{((a^2 - \alpha_1^2)^2 + l^2)((a^2 + \alpha_1^2)^2 + l^2)}{(\alpha^4 - \alpha_1^4 - l^2)}.$$

Hat man aus (28) $\sqrt{D\eta}$ berechnet, so erhält man aus (27) die Grösse E .

Die Zahl E ist bekanntlich nicht von gleicher Dimension mit η . Aus den Gleichungen:

$$D \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad \text{und} \quad \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} = -\psi \cdot E,$$

folgt, dass die Dimension:

$$\begin{aligned} \text{von } \eta & \text{ ist } m l^{-1} t^{-1} \\ \text{,, } E & \text{ ,, } m l^{-2} t^{-1} . \end{aligned}$$

§ 8. Es kommt nun darauf an, durch geeignete Experimente die entwickelte Theorie zu prüfen. Die Voraussetzungen, unter denen die Theorie entwickelt wurde, waren:

1) dass die Scheibe und der Gefässboden parallel und horizontal seien;

2) dass der Aufhängungsdraht die Axe der Scheibe und des Gefässes bildet;

3) dass die Scheibe die Oberfläche berührt;

4) dass die Temperatur der Flüssigkeit während des Versuches constant bleibt. Ueberdies muss:

5) der Apparat gestatten, die Entfernung von Scheibe von Gefässboden bequem und scharf zu messen.

Der Apparat, welcher mir bisher zu Gebote stand, ist nach den Erfahrungen von O. E. Meyer, Louis Grossmann und meinen eigenen construirt worden und gehört dem physikalischen Cabinet der Universität Breslau. Er erfüllt die Bedingungen 1, 2, 3 und 5, nicht aber die Bedingung 4. Dass dies aber geschehe, ist um so wichtiger, als für eine grosse Zahl Flüssigkeiten die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur noch gar nicht genau ermittelt ist. Für viele Zwecke (z. B. für die Bestimmung der Reibung von gemischten Salzlösungen, Aenderung der Reibung mit dem Salzgehalte u. s. w.) ist es wünschenswerth, den Reibungscoefficienten für dieselbe Temperatur, wohl am besten für Null Grad, zu kennen. Bevor daher der Apparat die Beobachtung bei constanter Temperatur nicht gestattet, möchte ich die Versuche, welche ich mittheilen werde, nicht als die endgültigen angesehen wissen. Ein anderes Moment kommt noch hinzu. Die Oberfläche nämlich liefert zweifelsohne einen sehr erheblichen Beitrag zum logarithmischen Decrement; aber es ist noch durchaus nicht bekannt, in welcher Weise sich dieser Einfluss mit der Temperatur ändert. Wenn dagegen sämmtliche Versuche bei constanter Temperatur angestellt werden könnten, so würde man durch die Theorie denjenigen Betrag des Decrementes berechnen können, welcher von der Reibung der Flüssigkeit allein herrührt, durch die Beobachtung denjenigen, welcher von der Reibung des Systemes an der Luft und der inneren Reibung des Drahtes herrührt: der Rest des Decrementes muss sodann von der Oberfläche herrühren, und man würde auf diese Weise ein schätzenswerthes Mittel erhalten, dieser in neuerer Zeit öfter von Oberbeck¹⁾, Plateau²⁾, Marangoni³⁾ untersuchten Grösse näherzutreten.

Es sollen daher die nachfolgenden Versuche vorläufig

1) Oberbeck, Wied. Ann. 11. p. 634. 1880.

2) Plateau, Pogg. Ann. 141. p. 44. 1870.

3) Marangoni, Nuov. Cim. (2) 5. und 6. 1872.

nur den Zweck haben, die entwickelte Theorie zu bestätigen, so gut es der Apparat bis jetzt zulässt.

Die Glasscheibe G ist an zwei Haken H nach Art der Cardanischen Aufhängung so befestigt, dass der Draht die Verlängerung ihrer Hauptaxe bildet. Um ihr Trägheitsmoment zu vermehren, ist sie mit einer dicken Bleischeibe von gleichem Radius verbunden, doch so, dass man zwischen Glasscheibe und Bleischeibe hindurch die Flüssigkeit erblicken kann. Die Schwingungen der Scheibe werden mit Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet. Der übrige Theil des Apparates dient zur Aufstellung des Gefässes mit der Flüssigkeit und zur Messung der Entfernung der Scheibe vom Gefässboden. Um die Glasplatte P mit der Glasscheibe G conaxial aufstellen zu können, zeichnete ich auf ersterer mit dem Diamante einen mit ihr concentrischen Kreis vom Radius der Glasscheibe; wurde nun der Apparat so lange verschoben, bis die Glasscheibe den Kreis gerade deckte; dann fiel die Hauptaxe der Platte mit der des Drahtes zusammen. Auf diese zuvor horizontal gestellte Platte wurde das Gefäss für die zu untersuchende Flüssigkeit aufgesetzt; da sein Boden fast genau so gross war wie die Platte P , so war mit obiger Manipulation zugleich die Bedingung 2, die übrigens ziemlich unwesentlich ist, erfüllt. Der Boden des Gefässes wurde durch eine dünne planparallele Spiegelglasplatte gebildet; der Rand bestand aus lackirtem Messing und war nur etwa 12 mm hoch, aus Gründen, die ich so gleich auseinandersetzen werde.

Die Platte P kann durch den Messingcylinder A gehoben und gesenkt werden, welch letzterer durch Drehen an der Schraube S_2 in die Hülse E gezogen wird. Eine Drehung an der Schraube S_2 arretirt den Messingcylinder A an beliebiger Stelle. Da der letztere nicht sehr dick ist, so ist es für die grössere Stabilität des Apparates wünschenswerth, dass er nicht zu weit aus der Hülse E gehoben zu werden braucht; daher muss das Gefäss möglichst niedrig sein. Mit der Platte P wird zugleich ein Mikroskop F gehoben und gesenkt, in welchem man die Scala Sc erblickt; eine Hebung der Platte P bewirkt im Mikroskope eine Veränderung des Bildes. Wird aber das Gefäss auf die Platte P

aufgesetzt und letztere gehoben, bis sie auf die Glasscheibe stösst, so verschiebt sich von jenem Punkte an die Scala nicht mehr gegen das Fadenkreuz. Bringt man letzteres zur Coïncidenz mit einem Scalentheile, so hat man es in der Gewalt, das Gefäss um eine beliebige Anzahl Theilstriche zu senken, welche dann gleich ist der Entfernung zwischen Scheibe und Gefässboden. Man hat also nur nöthig, jene Scala recht genau auszumessen, um die Entfernung *c.* so genau wie möglich zu erhalten. Ich verglich die Theilung mit einem Maassstabe von Porro in Paris, welcher sich in der Sammlung des physikalischen Cabinets der Universität Königsberg befindet; es ergab sich, dass 144 Theilstriche der Scala = 14,41 mm sind, also 1 Theilstrich = 0,100 mm ist.

Um ferner genau controliren zu können, ob die Glasscheibe horizontal hängt, sind in gleicher Entfernung von der Drehungsaxe (und der Peripherie der Scheibe) drei Schrauben S_6 angebracht, deren Gewinde in drei Messingstreifen eingeschnitten sind, welche sich in der Drehungsaxe zwischen Glas- und Bleischeibe unter 120° vereinigen. Diese Schrauben sind der Länge nach durchbohrt, sodass durch sie lange Eisennadeln mit scharfen Spitzen gesteckt werden können. Ich legte zunächst zwei planparallele Glasplatten über einander und setzte die Scheibe auf die obere auf. Dann wurden die Schrauben mit den Nadeln so weit heruntergeschraubt, dass die Spitzen gerade die untere Glasfläche berührten; diese Einstellung kann sehr scharf erreicht werden. Wird nun die Scheibe aufgehängt, so ist die durch die drei Nadelspitzen gelegte Ebene parallel der unteren Fläche der Glasscheibe. Um die verlangte Controle ausführen zu können, hat man einfach ein Gefäss mit Quecksilber unterzusetzen: die drei Spitzen müssen die Oberfläche des letzteren genau gleichzeitig berühren. Dies war bei meiner Scheibe bei der angewandten Art der Aufhängung in der That der Fall.

Die Spitzen haben noch einen anderen wesentlichen Zweck. Nach der angestellten Prüfung wird die Scheibe wieder auf eine ebene Glasplatte (etwa die Platte *P*) gesetzt und die Spitzen auf die Berührung derselben eingestellt;

nun liegt die Ebene der Spitzen in der Ebene der unteren Scheibenfläche. Giesst man bei jedem Versuche stets so viel Flüssigkeit in das Gefäss, dass die drei Spitzen die Oberfläche derselben berühren, so ist die Bedingung (3) erfüllt. Damit aber die Oberfläche durch die Spitzen nicht verletzt wird, können die Nadeln mit Hülfe eines Magnets aus den Schraubenspindeln herausgezogen werden.

In die Axe der Scheibe ist ein kleiner Magnet μ geschraubt; soll die Scheibe schwingen, so wird ein Pol eines schwachen Magnets dem Nordpol von μ genähert.

Das Gefäss konnte ganz in ein Häuschen aus Blech und Pappe eingeschlossen werden, sodass nur der Spiegel und die Scala Sc zu sehen war.

Die Temperatur der sehr dünnen Flüssigkeitsschicht musste mit Hülfe von Thermoströmen und Galvanometer bestimmt werden. Diese Methode der Temperaturmessung ist zwar sehr empfindlich, allein sie ist nur dann recht brauchbar, wenn man für das Galvanometer einen sehr sicheren Standort hat. Diese Vorbedingung war für das Gebäude, in dem ich arbeitete, das physikalische Institut zu Königsberg, leider nicht erfüllt. Die Schwankungen, in die ein vorüberrollender Wagen die Nadel versetzte, machten die Genauigkeit der Messung illusorisch. Ich habe demnach mein Augenmerk darauf gerichtet, bei möglichst gleicher Temperatur zu arbeiten, und stellte die Versuche des Morgens im ungeheizten Zimmer an. Ich weise nochmals auf das am Eingang des Paragraphen über die Temperatur Gesagte hin.

§ 9. Die Theorie verlangt, dass für sehr kleine Entfernungen c_1 das logarithmische Decrement dieser Entfernung umgekehrt proportional sein soll; dies Gesetz gilt noch bis für $c = 0,482 \sqrt{T_1}$, wenn man statt c_1 die Grösse:

$$\frac{c_1}{\left(1 + \left(\frac{l T_1^2}{\pi}\right)\right) \left(1 + 0,22 \frac{c_1^4}{T_1^2}\right)} = c'$$

einführt; denn dann ist nach Formel (21) $lc' = \text{const.}$

Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass unter l derjenige Theil des Decrementes zu verstehen ist, der allein von der inneren Reibung der Flüssigkeit herrührt. Ist also l'

das beobachtete Decrement, λ derjenige Theil desselben, der von anderen Einflüssen als der Reibung herrührt, so muss die Formel geschrieben werden:

$$(l' - \lambda) c' = \text{const.} = C$$

Die nachfolgende Tabelle gibt in der ersten Columnne die Entfernung c_1 , in der zweiten das beobachtete Decrement l' . Nach der Methode der kleinsten Quadrate ist sodann C und λ berechnet und sodann wieder rückwärts l' ermittelt worden, wie es die Theorie verlangt. Aus C ergibt sich sofort:

$$\eta = 1,258 \text{ für } \vartheta = 12,9^\circ \text{ C.,}$$

$$\lambda = 0,000134 \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

Der von der Reibung an der Luft und der inneren Reibung des Drahtes herrührende Betrag ist 0,0000089, also ungefähr 15 mal kleiner.

Tabelle I.

Destillirtes Wasser.

$$M = 10^{10} \cdot 1,58315; \quad R = 84,13; \quad T = 29,7544; \quad T_1 = 29,816.$$

c_1 (mm)	l' (beobacht.)	l' (berechn.)	c_1 (mm)	l' (beobacht.)	l' (berechn.)
1,05	0,002 931	0,002 924	1,57	0,001 972	0,001 999
1,20	0,002 601	0,002 575	1,60	0,002 020	0,001 965
1,23	0,002 555	0,002 516	1,78	0,001 784	0,001 779
1,26	0,002 433	0,002 459	1,78	0,001 765	0,001 779
1,32	0,002 325	0,002 353	1,94	0,001 663	0,001 644
1,37	0,002 235	0,002 273	2,04	0,001 559	0,001 569
1,40	0,002 252	0,002 226	2,14	0,001 508	0,001 502
1,46	0,002 105	0,002 140	2,25	0,001 436	0,001 435
1,47	0,002 108	0,002 127	2,28	0,001 437	0,001 428

Ich bin überzeugt, dass die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung viel grösser sein wird, wenn die Temperatur bei allen Experimenten genau dieselbe sein wird.

Nach der entwickelten Theorie soll das logarithmische Decrement mit wachsender Entfernung kleiner werden, aber von einem Werthe von c_1 ab wieder wachsen, kurz sich wellenförmig einer festen Grenze nähern. Mir kam es vorzüglich darauf an, das erste Minimum zu constatiren. Dasselbe soll nach der Theorie eintreten, wenn:

$$2ac = \pi \text{ ist; hieraus folgt: } c_1^2 = \frac{\eta}{D} \cdot \frac{\pi^2}{4a^2}.$$

Um diese Entfernung schätzen zu können, erinnern wir uns an die Beziehung:

$$\frac{\pi}{2ab} = T_1,$$

und da a von b nicht sehr verschieden ist, kann annähernd gesetzt werden:

$$\frac{\pi}{2a^2} = T_1;$$

also ergibt sich $c_1^2 = (\eta/D)(\frac{1}{2}\pi) T_1$, oder, indem wir für Wasser $\eta/D = 1$ setzen: $c_1 = \sqrt{\frac{1}{2}\pi T_1}$. Hieraus folgt also, dass in der Nähe der Entfernung:

$$c_1 = 6,84 \text{ mm}$$

das logarithmische Decrement ein Minimum besitzen soll.

Tabelle II.
Destillirtes Wasser.

c_1 (mm)	L	c_1 (mm)	L
1,05	0,03788	6,24	0,00907
2,28	0,01858	6,54	0,00908
3,25	0,01377	6,80	0,00913
4,29	0,01124	7,34	0,00929
5,18	0,00990	9,30	0,00950
5,85	0,00938	11,28	0,00987

Die Grösse L ist das unmittelbar beobachtete Decrement der Amplitude. Die Tabelle zeigt, dass das Decrement zwischen 6,24 und 6,54 mm ein Minimum besitzt, also für eine kleinere Entfernung, als die angegebene. Dies rührt daher, dass in Wirklichkeit T_1 nicht vollkommen constant ist, also auch nicht streng $2ab = \text{const.}$ zu setzen war. Jedenfalls aber zeigt sie, dass das Decrement sich in der That so ändert, wie es die Formel (6_b) verlangt.

§ 10. Als Beispiel einer Flüssigkeit, welche möglicher Weise an der Glasscheibe gleiten kann, habe ich das Quecksilber gewählt. Mit dieser Flüssigkeit bin ich jedoch zu sehr verschiedenen Resultaten gelangt, je nach dem Quecksilber, welches ich benutzte. In Breslau presste ich dasselbe vor jedem einzelnen Versuche durch Leder; in Königsberg benutzte ich Quecksilber, welches kurz zuvor im Vacuum destillirt war, und liess es vor jedem einzelnen Experimente

durch einen sehr engen eisernen Hahn strömen. Diese Vorsicht musste angewandt werden, weil ich bemerkte, dass sich das logarithmische Decrement sehr bald ausserordentlich vermehrte, sobald die Oberfläche eine Zeit lang ungestört blieb. Um dies anschaulich zu machen, bestimmte ich das Decrement für dasselbe Quecksilber nach Zeiträumen von ungefähr 50 Minuten. Die folgende Tabelle zeigt die gewaltige Vermehrung des Decrementes mit der Zeit:

Tabelle III.

Quecksilber.

Nach	0 Minuten	$L = 0,02262$	Nach	220 Minuten	$L = 0,07339$
"	54	" 0,02272	"	232	" 0,1153
"	116	" 0,02451	"	248	" 0,2422
"	195	" 0,03675	"	280	" 0,7758

Wenige Zeit später klebt die Scheibe an der Oberfläche so fest, dass die Kraft eines starken Magnets nicht im Stande ist, sie zu bewegen; dabei sieht die gegen Staub geschützte Oberfläche vollständig rein, blank und unverändert aus. Die Versuche müssen daher stets gleich nach dem Einfüllen des Quecksilbers beginnen.

Nach den Untersuchungen von Stefan¹⁾ soll das Quecksilber am Glase gleiten, und zwar gibt er den Werth von E an auf:

$$w = 0,0035,$$

w ist bezogen auf mm, sec und mg. Es wurde berechnet aus den Schwingungen, welche eine Quecksilbermenge in einem heberförmigen Glasgefässe machte. Diese Grösse w enthält aber in ihrem Ausdrucke g im Nenner; um also w auf E zu reduciren, muss man mit:

$$g = 9810 \text{ mm}$$

multipliciren; man erhält sodann nach Stefan den Werth:

$$E = 34,336.$$

Nach den Messungen von Warburg²⁾ ergab sich, dass Quecksilber und Glas aneinander haften, dass also $E = \infty$ zu setzen sei. Der Werth von η beträgt nach ihm:

$$\eta = 1,571, \quad \text{für } \vartheta = 17^\circ.$$

1) Stefan, Wien. Ber. **46**. p. 504. 1862.

2) Warburg, Pogg. Ann. **140**. p. 367. 1870.

Die entwickelte Theorie gestattet, eine Prüfung vorzunehmen, ob die Flüssigkeit an der Scheibe haftet oder gleitet. Haftet die Flüssigkeit an der Scheibe, so soll für bedeutende Entfernungen c_1 nach § 5:

$$\mathfrak{A} = (a^2 + b^2)^3 + \alpha^4(a^2 - 3b^2) = 0$$

sein, wo $2ab = \pi/T_1$, $\alpha^4 = \pi^2/T^2$, $a^2 - b^2 = l$ ist; gleitet dagegen die Flüssigkeit an der Scheibe, so soll nach § 7:

$$\mathfrak{A} = (a^2 + b^2)^3 + \alpha^4(a^2 - 3b^2) > 0 \quad \text{sein.}$$

Ich beobachtete und berechnete folgende Daten:

<i>M</i>	<i>T</i>	<i>T</i> ₁	<i>l</i>	\mathfrak{A}
Breslau 10 ¹⁰ . 1,5495	17,123	17,428	0,003 391 9	0,000 019 7
Königsberg 10 ¹⁰ . 1,6832	29,760	30,512	0,002 633 8	0,000 003 536

Hieraus berechnet sich nach den angegebenen Formeln:

Breslau für $\vartheta = 17,1^\circ \text{ C.}$ $\eta = 1,543$ $E = 28,85$

Königsberg „ „ = $13,6^\circ \text{ C.}$ $\eta = 1,957$ $E = 36,06$.

Hiernach scheint es, als ob die Reibung bei ganz reinem Quecksilber grösser ist als bei minder reinem. — Zweifellos übt auch hier die Oberfläche einen sehr erheblichen Einfluss auf das Decrement; allein man hat kein Mittel, diesen Einfluss zu schätzen oder zu eliminiren; daher hat hier die Maxwell'sche Methode nicht den Werth, den sie für haftende Flüssigkeiten besitzt. Auch sind die Formeln so complicirt, dass man zur Berechnung die Methode der kleinsten Quadrate nicht wohl anwenden kann. — Gleiten scheint übrigens nur bei ganz frischen Oberflächen stattzufinden; später klebt die Scheibe an der Flüssigkeit.

Schluss. In der vorliegenden Arbeit habe ich mich bemüht, zu zeigen, dass die Maxwell'sche Methode zur Bestimmung der Reibung der Flüssigkeiten verwandt werden kann, und dass die entwickelte Theorie mit der Erfahrung im Einklange sich befindet; dass ferner die Methode benutzt werden kann, den Einfluss der Oberfläche der Flüssigkeiten zu bestimmen. Die Experimente, welche ich über Reibung von Salzlösungen angestellt habe, theile ich noch nicht mit, weil mir Schlüsse über die Oberflächenspannung derselben,

die Veränderlichkeit der Reibung mit dem Salzgehalte, die Verhältnisse, welche bei Mischung derselben auftreten, nur dann gerechtfertigt erscheinen, wenn die Temperatur bei allen Lösungen dieselbe war. Hierzu aber muss der Apparat erst verändert werden.

Zum Schluss sage ich Hrn. Professor O. E. Meyer in Breslau, wie Hrn. Professor C. Pape in Königsberg für die Freundlichkeit, mit der sie mir die Instrumente zu Gebote stellten und ihren Rath ertheilten, meinen wärmsten Dank.

Königsberg im April 1882.

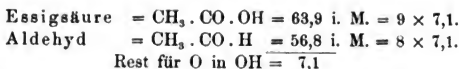
VIII. *Untersuchungen über die Volumenconstitution flüssiger Verbindungen; von H. Schröder.*

(Fortsetzung der in Wied. Ann. 11. p. 997–1016. 1880 und 14. p. 656 bis 670 vorgelegten Abhandlung.)

X. Ueber eine noch vorliegende theoretische Lücke und eine zweite mögliche Auffassung.

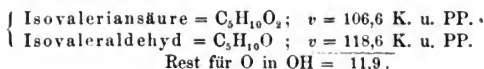
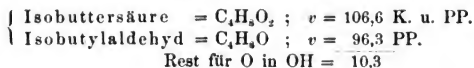
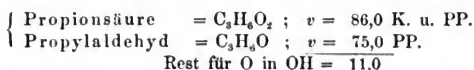
§ 70. In den Paragraphen 1 bis 16 und 22 bis 30 habe ich lediglich Thatsachen festgestellt, aus welchen sich für die Volumina beim Siedepunkt ergab, dass das Volumenmaass in allen Verbindungsgruppen mit dem Atomgewicht wächst, bei den Alkoholen und den Aldehyden der Normalreihe aber mit dem Atomgewicht abnimmt. Ebenso die Thatsache, dass die Gruppen CH_2 und OH_2 der Alkohole, und CH_3 und O_2 des Carboxyls der Säuren und Ester in jeder einzelnen Verbindung gleiche Raumerfüllung haben. Diese Thatsachen stehen fest.

Nun aber habe ich im § 31 dargelegt, dass, wenn man von dem mittleren beobachteten Volumen der Essigsäure das Volumen des Aethylaldehyds abzieht, für O in OH der Säure sich ein Rest ergibt, mit welchem die Volumina der Essigsäure und des Aldehyds selbst ohne Rest theilbar erscheinen.



und dass hieraus (§ 32) folgt, dass O in OH den dritten Theil des Volumens ausmache, welches dem Methylen $=\text{CH}_2$ und dem O_2 der Säure entspricht. Hieraus ergab sich dann (§ 32) die nothwendige Consequenz, dass in diesen Verbindungen die Elementaratome C, H und O in OH gleiche, O in CO aber die doppelte Raumerfüllung einer Stere haben.

Ich muss nun hier darauf aufmerksam machen, dass die Berechtigung zu diesem Schlusse nicht völlig feststeht. Es liegt demselben die Voraussetzung zu Grunde, dass Essigsäure und Aldehyd gleiches Volumenmaass haben, welche Voraussetzung nur dadurch sehr nahe gelegt ist, dass die mittleren beobachteten Volumina beider mit ihrer Differenz ohne Rest theilbar sind; aber erwiesen ist diese Voraussetzung hierdurch nicht. Vergleicht man in der That die anderen Säuren mit ihren Aldehyden, so ergibt sich:



Nimmt man an, dass das Volumenmaass dieser Säuren und ihrer Aldehyde ein nahe entsprechendes sei, so stellt sich für O in OH ein Werth $= 10,3$ bis $11,9$ heraus, welcher die Hälfte des Werthes $20,9$ bis $21,8$ ist, der sich (§ 23) für CH_2 und O_2 der Säuren ergeben hat.

Hieraus folgte dann, dass O in OH das halbe Volumen von CH_2 , von O_2 und OH_2 hat; dem einfach gebundenen O in OH und dem doppelt gebundenen O in CO käme gleiche Raumerfüllung zu; O und C hätten gleiche Raumerfüllung und die doppelte von H.

§ 71. Es würden sich demzufolge ganz andere Formeln und Steren herausstellen, die ich beispielsweise für die Säuren, die Alkohole und Aldehyde anführen will. Man hätte:

Ameisensäure	= $C_1^2H_2^2O_2^4$; $v = 41,8$ K.	= $8 \times 5,23$.
Essigsäure	= $C_2^4H_4^4O_2^4$; $v = 63,4$ K.	= $12 \times 5,28$.
Propionsäure	= $C_3^6H_6^6O_2^4$; $v = 85,9$ K.	= $16 \times 5,37$.
Isobuttersäure	= $C_4^8H_8^8O_2^4$; $v = 106,7$ K.	= $20 \times 5,33$.
Isovaleriansäure	= $C_5^{10}H_{10}^{10}O_2^4$; $v = 130,4$ K.	= $24 \times 5,43$.
Methylalkohol	= $C_1^2H_4^4O_1^2$; $v = 42,3$ K.	= $8 \times 5,30$.
Aethylalkohol	= $C_2^4H_6^6O_1^2$; $v = 62,2$ K.	= $12 \times 5,18$.
Propylalkohol	= $C_3^6H_8^8O_1^2$; $v = 81,5$ PP.	= $16 \times 5,09$.
Isobutylalkohol	= $C_4^8H_{10}^{10}O_1^2$; $v = 102,3$ PP.	= $20 \times 5,11$.
Isoamylalkohol	= $C_5^{10}H_{12}^{12}O_1^2$; $v = 123,5$ K.	= $24 \times 5,15$.
Aethylaldehyd	= $C_2^4H_4^4O_1^2$; $v = 56,8$ K.	= $10 \times 5,69$.
Propylaldehyd	= $C_3^6H_6^6O_1^2$; $v = 75,0$ PP.	= $14 \times 5,36$.
Isobutylaldehyd	= $C_4^8H_8^8O_1^2$; $v = 96,3$ PP.	= $18 \times 5,35$.
Isoamylaldehyd	= $C_5^{10}H_{10}^{10}O_1^2$; $v = 118,6$ K.	= $22 \times 5,39$.

Wie man sieht, sind die Schlüsse, welche zu dieser letzteren Auffassung führen, an sich etwa ebenso berechtigt, wie diejenigen, welche zu der §§ 31 bis 69 von mir angewendeten geführt haben, die Volumina der Elementaratome: Vol. $C=O=H_2$ ergeben sich hiernach z. B. in den Säuren zu $2 \times 5,23$ bis $2 \times 5,43 = 10,46$ bis $10,86$; für das Aethylaldehyd ausnahmsweise grösser zu $2 \times 5,69 = 11,38$.

Diese Volumina nähern sich, wie man sieht, sehr denjenigen, welche H. Kopp als Durchschnittswerthe vorge schlagen hat: $C = 11,0$; $H = 5,5$; nur tragen sie der gesetzmässigen Veränderlichkeit des Volumenmaasses mit dem Atomgewicht Rechnung, durch deren Nachweis die Annahme constanter Einflüsse der Elementaratome fortan ausgeschlossen ist.

Man würde durch das Obige völlig auf die Auffassung zurückgeführt, welche ich 1844 für die Volumenconstitution flüssiger Kohlenstoffverbindungen¹⁾ gegeben habe.

Beiden Auffassungen, der neueren, welche §§ 31 bis 69 entwickelt ist, und der eben vorgelegten älteren, liegt das

1) „Die Siedehitze der chemischen Verbindungen etc. nebst Beweisen für die Theorie der Molecularvolumina der Flüssigkeiten.“ Mannheim 1844. Verlag von Fr. Bassermann.

durch Thatsachen ausser Frage gestellte Sterengesetz zu Grunde; beide geben von einer grossen Zahl von Beobachtungen sehr genügende Rechenschaft; beide sind, so lange über die Ursache der Veränderlichkeit des Volumenmaasses nicht mehr als bisher ermittelt ist, von vornherein gleich berechtigt. Beide müssen geprüft und in ihren Consequenzen verfolgt werden, bis sich die Wissenschaft für eine derselben definitiv entscheiden kann. Ich habe deshalb auch die eben erwähnte ältere Auffassung noch einmal durchgeprüft und will nun die Gründe angeben, welche mich veranlassen, bei der neueren Auffassung (§§ 31 bis 69) stehen zu bleiben.

§ 72. Diese Gründe sind:

1. Da in allen Gruppen, mit Ausnahme der normalen Alkohole und Aldehyde, das Volumenmaass oder die Stere mit dem Atomgewicht wächst, so ist das hohe relative Volumenmaass des Aethylaldehyds = 5,69, wie es sich nach der älteren Auffassung ergibt, von vornherein unwahrscheinlich, denn es überschreitet noch beträchtlich das Volumenmaass des höchsten bis jetzt beobachteten Esters, des

isovaleriansauren Isoamyls = $C_{10}^{20}H_{20}^{20}O_2^4$; $v = 244,6 \text{ K} = 44 \times 5,56$
 $v = 245,7 \text{ PP} = 44 \times 5,58.$

Es ist viel wahrscheinlicher, dass nach der neueren Auffassung der Aethylaldehyd mit Essigsäure nahe gleiches Volumenmaass habe:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Aethylaldehyd} = C_2^2H_4^4O_1^2; v = 56,9 \text{ K} = 8 \times 7,11. \\ \text{Essigsäure} = C_2^2H_4^4O_2^3; v = 63,4 \text{ K} = 9 \times 7,04. \end{array} \right.$

Hiermit ist aber die neuere Auffassung begründet.

2. Nach der älteren Auffassung ist das Volumenmaass von Propionsäure und Propylaldehyd und ebenso von Isobuttersäure und Isobutylaldehyd nahe identisch. Der einwerthig gebundene Sauerstoff des Hydroxyls = OH der Säure müsste also genau den nämlichen Werth zur Raumerfüllung beitragen, wie der zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoff des Carbonyls = CO. Die Verschiedenartigkeit der Bindung des Sauerstoffs wäre ohne Einfluss auf die Volumenconstitution. Auch das ist an sich unwahrscheinlich.

Statt dessen führt die neuere Auffassung sofort zur An-

erkennung der Thatsache, dass der einwerthig gebundene Sauerstoff des Hydroxyls = OH nur eine Stere, der zweiwerthig gebundene Sauerstoff des Carbonyls = CO aber zwei Steren zur Raumerfüllung beiträgt. (§ 32).

3. Der Isosterismus der Isobutyl- und Phenylverbindungen (§ 57) führt nach der älteren Auffassung zu dem Resultate, dass die Elementaratome Kohlenstoff und Wasserstoff in dem gesättigten Radical Butyl = $C_4^8H_9^0$, und dem ungesättigten Radical Phenyl = $C_6^{12}H_5^6$ durchaus den nämlichen Einfluss auf das Volumen beim Siedepunkt haben; also auch die Verschiedenartigkeit der Bindungsweise der Kohlenstoffatome wäre ohne Einfluss auf die Volumenconstitution. Gleichwohl stellt sich, hiermit in Widerspruch, wie schon Buff erkannt hat, für die ungesättigten Verbindungen der Fettreihe ein entschieden grösseres Volumen des Kohlenstoffs heraus.

Statt dessen führt die neuere Auffassung zu dem Resultate, dass die Verschiedenartigkeit der Bindung der Kohlenstoffatome untereinander von gesetzmässigem Einfluss ist auf die Sterenzahl, welche die Kohlenstoffatome zum Volumen der Verbindung beitragen. Einwerthig verkettete Kohlenstoffatome der gesättigten Verbindungen tragen eine Stere zur Raumerfüllung bei (§§ 31 bis 47). Ein, wie man es jetzt auffasst, doppelt verkettetes Kohlenstoffpaar der ungesättigten Verbindungen der Fettreihe trägt drei Steren zur Raumerfüllung bei (§ 49 bis 54). Die sechs Atome Kohlenstoff des Phenyls der aromatischen Verbindungen tragen acht Steren bei. (§ 58).

4. Es gewinnt ferner die neue Auffassung sehr durch die Thatsache an Gewicht, dass die Molecularrefraction aller gesättigten Verbindungen, wie ich¹⁾ ausführlich begründet habe, ganz durch die nämlichen Formeln sich ergibt, wie ich sie für die Volumenconstitution dieser Verbindungen im Vorausgehenden abgeleitet habe.

5. Das Wasser = $H_2^2O_1^1$; $v = 18,77$ K = $3 \times 6,26$, welches ich bis jetzt nicht erwähnt habe, hat beim Siedepunkt eine viel kleinere Stere 6,26, als alle anderen bis jetzt untersuchten

1) Schröder, Wied. Ann. 15. p. 936—675. 1882.

Körper; aber es hat auch eine viel kleinere Ausdehnung durch die Wärme. Gleichwie die Volumina der Säuren und Alkohole nicht beim Siedepunkt, sondern bei niederen Temperaturen in einfachen Verhältnissen stehen (§ 27), so scheint sich auch das Wasser gegen die Alkohole zu verhalten.

Das Wasser = H_2^2O_1^1 hat bei 0° das Volumen $v_0 = 18,00 = 3 \times 6,00$.

Der normale Propylalkohol = $\text{C}_3^3\text{H}_5^5\text{O}_1^1$ kocht bei 97° . Er hat bei 0° das Volumen $v_0 = 72,8$ Saytzeff = $12 \times 6,07$; also bei 97° Abstand vom Siedepunkt schon nahe das Volumenmaass des Wassers bei 100° Abstand.

Der normale Butylalkohol = $\text{C}_4^4\text{H}_{10}^{10}\text{O}_1^1$ kocht bei 115° bis 116° und hat bei 0° das Volumen $v_0 = 89,60$ Saytzeff = $15 \times 5,97$. Es liegt also seine Stere bei 116° Abstand vom Siedepunkt schon etwas unter der des Wassers bei 100° Abstand.

§ 73. Es lassen sich noch viele andere Erwägungen zu Gunsten der neuen Auffassung anführen; die vorgelegten genügen wohl, um sich für dieselbe zu entscheiden.

Nach der älteren müsste darauf verzichtet werden, aus der Volumenconstitution auf die chemische Natur der Verbindungen Schlüsse zu ziehen, die neuere legt überall den innigsten Zusammenhang beider klar vor Augen.

Ist dieselbe auch noch nicht in allen Fällen in der vollen wünschenswerthen Strenge beweisbar, so ist doch das Sterengesetz durch die einfachen Volumenverhältnisse der Elementaratome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (§§ 22 bis 29), wenigstens für diese Elemente ausser Zweifel gestellt. Dass es auch für andere Elemente und ihre Verbindungen gültig ist, wird sich weiterhin, z. B. bei den Jodalkylen, klar herausstellen. Die zahlreichen, mit der chemischen Natur der Verbindungen stets in Uebereinstimmung befindlichen Isosterismen machen es auch für andere Elemente, z. B. den Schwefel, den Stickstoff höchst wahrscheinlich.

Es liegt ferner bis jetzt keine andere theoretische Auffassungsweise vor, welche mit den Thatfachen nicht in Widerspruch stände, und ich wüsste keine andere aufzufinden, als diejenige, welche den §§ 31 bis 69 zu Grunde liegt.

Wie vieles auch noch unerklärt und unbegriffen bleibt, wie viel wir auch noch zu lernen haben, so scheint mir doch, dass die gegebene Auffassung der Wahrheit wesentlich näher kommt, als jede andere bis jetzt versuchte, und dass sie sich schon jetzt für die Beurtheilung der chemischen Natur der Verbindungen nützlich erweisen kann.

Aus diesen Gründen werde ich in den nachfolgenden Paragraphen den Versuch machen, sie auch auf die Verbindungen auszudehnen, welche nicht nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch andere Elemente enthalten.

XI. Stickstoffverbindungen.

§ 74. Ich gehe zunächst über zur Untersuchung der Volumenconstitution der Stickstoffverbindungen.

Das Molecularvolumen des Ammoniaks = NH_3 ist etwas über dem Siedepunkt als $v = 22,4$ bis $23,3$ von Faraday bestimmt worden. Nach dem Sterengesetz entspricht dies drei Steren; gleich $3 \times 7, \dots$ Raumerfüllung. Es kann daher das Ammoniak wohl nicht anders aufgefasst werden, denn als:

Ammoniak = $\text{N}_1^1 \text{H}_3^2 = \text{H}_1^1 \text{N}_1^1 \text{H}_2^1 = 3 \text{ Steren} = 3 \times 7, \dots$ bei Siedehitze.

§ 75. Auch in den primären Aminen kommt das Radical NH_2 mit zwei Steren Raumerfüllung als $\text{N}_1^1 \text{H}_2^1$ vor. Es soll damit nicht behauptet werden, dass das Stickstoffatom eine Stere Raumerfüllung hat, und dass die beiden Wasserstoffatome auf eine Stere Raumerfüllung condensirt sind; es ist diese Annahme nur das einfachste Schema für die Thatsache, dass das Radical NH_2 nur zwei Steren zur Raumerfüllung einer Verbindung beiträgt.

Es bestätigt sich dies nun vollkommen für die beiden untersuchten primären Amine der Benzolreihe, das Anilin und das Toluidin.

Das Anilin ist vollkommen isoster mit dem Aethyläther, der Isobuttersäure, und den Estern $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, und hat daher unzweifelhaft 15 Steren. Da nun 13 Steren auf das Phenyl entfallen (§ 56), so bleiben zwei Steren für NH_2 übrig. Man hat hiernach beim Siedepunkt:

Anilin gleich Phenyl-	$= C_6^8 H_5^8 N_1^1 H_2^1$; $v = 106,6$ K. $= 15 \times 7,11$.
amin	$v = 106,6$ Th. $= 15 \times 7,11$.
Aether	$= C_4^4 H_{10}^{10} O_1^1$; $v = 106,2$ K. $= 15 \times 7,08$.
Isobuttersäure	$= C_4^4 H_8^8 O_2^3$; $v = 106,7$ K. $= 15 \times 7,11$.
Ameisensaures Propyl	$= C_4^4 H_8^8 O_2^3$; $v = 106,9$ PP. $= 15 \times 7,13$.
	u. s. f.

§ 76. Es ist nicht ohne Interesse, zu bemerken, dass auch bei 20° das Molecularvolumen des Anilins nahe isoster ist mit dem Molecularvolumen der Buttersäure und des Butylalkohols, obwohl der Siedepunkt des Anilins höher liegt, denn es ist:

Anilin	$= C_6^8 H_5^8 N_1^1 H_2^1$; $S = 183,4^\circ$ Br. $v_{20} = 91,0$ Br. $= 15 \times 6,07$.
Isobuttersäure	$= C_4^4 H_8^8 O_2^3$; $S = 154,2^\circ$ Br. $v_{20} = 92,7$ Br. $= 15 \times 6,18$.
Norm. Buttersäure	$= \dots$; $S = 162^\circ$ L. $v_{20} = 91,7$ L. $= 15 \times 6,11$.
Norm. Butylalkoh.	$= C_4^4 H_{10}^{10} O_1^1$; $S = 117,2^\circ$ Br. $v_{20} = 91,4$ Br. $= 15 \times 6,09$.
Isobutylalkohol	$= \dots$; $S = 107^\circ$ L. $v_{20} = 91,8$ L. $= 15 \times 6,12$.

Es hängt dies mit der Thatsache zusammen, dass die Contractionen der aromatischen Verbindungen allgemein kleinere sind.

§ 77. Das Orthotoluidin = Methylphenylamin = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; $v = 128,9$ R. ist dem Anilin homolog und unterscheidet sich von demselben seinem Volumen beim Siedepunkt nach um die Differenz $128,9 - 106,6 = 22,3$, das ist um drei Steren, der Zusammensetzungs-differenz CH_2 normal entsprechend. Das Orthotoluidin ist überdies isoster mit den Estern $C_5^5 H_{10}^{10} O_2^3$ und hat daher wie diese unzweifelhaft 18 Steren Raumerfüllung. Hieraus ergibt sich:

Orthotoluidin	$= C_1^1 H_3^3 C_6^6 H_4^4 \cdot H_1^1 H_2^1$; $v = 128,9$ R. $= 18 \times 7,16$.
Isobuttersaures Methyl	$= C_5^5 H_{10}^{10} O_2^3$; $v = 127,1$ K. $= 18 \times 7,06$.
	$v = 128,3$ PP. $= 18 \times 7,13$.
Propionsaures Aethyl	$= C_5^5 H_{10}^{10} O_2^3$; $v = 126,7$ K. $= 18 \times 7,04$.
	$v = 128,6$ PP. $= 18 \times 7,14$.

u. s. f.

Wie das Anilin bei 20° mit Butylalkohol, so ist auch das Orthotoluidin bei 20° mit Isoamylalkohol nahe isoster, und sein Volumen ist, ungeachtet seines hohen Siedepunktes, nur wenig kleiner. Es ist:

Orthotoluidin	$= C_7^9 H_9^9 N_1^1$; $S = 199,4^\circ$ Br. $v_{20} = 107,2$ Br. $= 18 \times 5,96$.
Isoamylalkohol	$= C_5^5 H_{12}^{12} O_1^1$; $S = 131,6^\circ$ L. $v_{20} = 108,3$ L. $= 18 \times 6,02$.
	$S = 129,9^\circ$ Br. $v_{20} = 108,6$ Br. $= 18 \times 6,03$.

Das Orthotoluidin hat mit dem benzoësauren Methyl nahe gleichen Siedepunkt und bei 20° gleiches Volumenmaass, gleiche Stere. denn man hat:

Orthotoluidin	= $C_7^9H_9^8N_1^1$;	$S=199,4^\circ$ Br.	$v_{20}=107,2$ Br.	= $18 \times 5,96$.
Benzoë's. Methyl	= $C_8^{10}H_9^8O_2^3$;	$S=198,7^\circ$ L.	$v_{20}=125,2$ L.	= $21 \times 5,96$.

§ 78. Ramsay hat auch für Dimethylanilin = $C_8H_{11}N$ das Volumen beim Siedepunkt $v=152,4$ R. bestimmt. Es ist vollkommen isoster mit den Estern $C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$ und hat daher 21 Steren. Es reiht sich dadurch dem Volumen nach zugleich dem Anilin und Orthotoluidin als homolog an. Man hat:

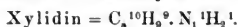
Dimethylanilin	= $C_8H_{11}N$; $v=152,4$ R.	= $21 \times 7,26$.
Propionsaures Propyl	= $C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$;	$v=152,0$ PP.	= $21 \times 7,24$.
Isobuttersaures Aethyl	=	; $v=151,9$ PP.	= $21 \times 7,23$.
"	"	"	$r=149,7$ K. = $21 \times 7,12$.

Der Reihenisosterismus beim Siedepunkt:

von Anilin	= C_6H_7N mit den Estern $C_{11}H_9O_2$;
„ Toluidin	= C_7H_9N „ „ „ $C_8H_{10}O_2$;
„ Dimethylanilin	= $C_8H_{11}N$ „ „ „ $C_8H_{12}O_2$

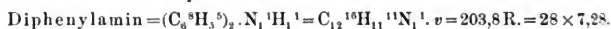
lässt kaum einen Zweifel über die Volumenconstitution zu.

Es lässt sich dieser Volumenconstitution zufolge das von Ramsay beobachtete Dimethylanilin betrachten als ein:



Es wird jedoch gewöhnlich als ein tertiäres Amin aufgefasst.

§ 79. Dem von Ramsay untersuchten secundären Diphenylamin scheint die beigefügte Volumenconstitution mit 28 Steren zu entsprechen:



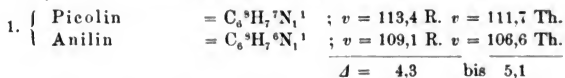
Doch dürfte bei dem hohen Siedepunkt $S=310^\circ$ und der dadurch erschwerten Genauigkeit der Beobachtung die Frage, ob ihm nicht eine Stere weniger angehört, vorerst noch offen bleiben.

§ 80. Dem einwerthig verketteten basischen dreierwerthigen Stickstoffatom scheint überall eine Stere Raumerfüllung eigen.

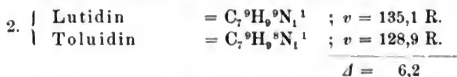
Der einwerthige Alkylkern = $C_3^4H_6^5 = C_2^3H_3^3.C_1^1H_2^2$ enthält nach § 51 die einwerthige Gruppe $H_2C = CH -$ als $C_2^3H_3^3$. Nun hat Ramsay beim Siedepunkt die Volumina

Das Volumenmaass oder die Stere nimmt, wie es die Regel bei homologen Substanzen ist, mit dem Atomgewicht normal zu.

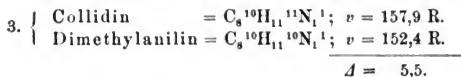
§ 81. Picolin ist isomer mit Anilin:



Das Lutidin ist isomer mit Toluidin:



Das Collidin ist isomer mit Dimethylanilin:



Alle drei Isomerien scheinen sich um eine Stere zu unterscheiden, und es wäre hiernach das Volumenmaass der Pyridinreihe etwas kleiner, als das der Anilinreihe, weil die Differenz stets etwas kleiner ist als eine Stere. Diese Isomerien, von welchen das eine Glied der Fettreihe, das andere der aromatischen Reihe angehört, sind hiernach nicht von gleicher Sterenzahl.

§ 82. Ist ein Stickstoffatom zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebunden, so scheint eine Erhöhung des Volumens der Gruppe um eine Stere stattzufinden, und die dreiwerthige Gruppe $C=N$ hat drei Steren Raumerfüllung. Es ist am einfachsten, dafür das Schema $C_1^1N_1^2$ anzunehmen.

Es wird sich diese Thatsache weiter unten bei den Senfölen ergeben.

§ 83. Ist ein Stickstoffatom dreiwerthig mit einem Kohlenstoffatom verbunden, so tritt noch eine weitere Erhöhung um eine Stere ein. Es hat das einwerthige Radical $N \equiv C-$, das Cyan, eine Raumerfüllung von vier Steren, wofür wohl am einfachsten das Schema $C_1^2N_1^3$ angenommen wird.

Es geht dies mit voller Sicherheit aus den nachfolgenden Thatsachen hervor.

§ 84. Für das freie Cyan, das Dicyan = C_2N_2 , hat Faraday bei etwa 37 bis 39° über seinem Siedepunkt das Volumen $v = 57,8$ bis 60,0 bestimmt. Dies entspricht aber acht Steren; und es ist:

$$\text{Dicyan} = C_2^4N_2^4 = 8 \times 7,1 = 56,8 \text{ etwa beim Siedepunkt.}$$

Für das reine Cyanmethyl = CH_3Cy , vom Siedepunkt $S = 81,6^\circ$ berechnet sich nach Vincent und Delaunay's Dichtigkeitsmessung (§ 18) und nach Kopp's Ausdehnungsversuchen beim Siedepunkt das Volumen $v = 56,1$. Es hat das nämliche Volumen wie das Dicyan, woraus sich sofort ergibt, dass die Componentenvolumina, nämlich die Volumina des Methyls und Cyans einander gleich sind.¹⁾ Es ist hiernach die Volumenconstitution des Cyanmethyls gegeben als:

$$\text{Cyanmethyl} = C_1^1H_3^3.Cy_1^4. v = 56,1 = 8 \times 7,01.$$

Es ist zugleich nahe isoster mit dem Aldehyd = $C_1^1H_3^3.C_1^1O_1^2.H_1^1 = 56,9 \text{ K.} = 8 \times 7,11$, und es kann über seine Volumenconstitution kein Zweifel existiren. Auch im Aldehyd sind die Componentenvolumina $C_1^1H_3^3$ und $C_1^1O_1^2.H_1^1$ einander gleich.

§ 85. Ganz entsprechend ergibt sich die Volumenconstitution des Cyanäthyls oder Propionitrils. Es ist isoster mit Aceton und hat daher elf Steren Raumerfüllung. Sein Volumen differirt von dem Volumen des Cyanmethyls um den normalen Werth 22,4, welcher drei Steren für den Zutritt von $C_1^1H_3^2$ entspricht, wie in allen homologen Reihen. In der That hat man:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cyanäthyl} = C_2^2H_5^5Cy_1^4; v = 78,5 \text{ Th.} = 11 \times 7,13. \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad v = 78,4 \text{ R.} = 11 \times 7,13. \\ \text{Aceton} = C_3^3H_6^6O_1^2; v = 77,4 \text{ K.} = 11 \times 7,04. \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad = 77,0 \text{ Th.} = 11 \times 7,00. \end{array} \right.$$

Auch bei dem Cyanmethyl und Cyanäthyl ist wieder das regelmässige langsame Wachsen der Stere mit dem Atomgewicht angedeutet. Das nämliche Volumen für das Cyan = Cy_1^4 bestätigt sich auch bei dem Schwefelcyanmethyl, wie ich bei den Schwefelverbindungen nachweisen werde.

1) Man vergl. § 18.

§ 86. Endlich bestätigt auch das Cyanphenyl diese Volumenconstitution des Cyans. Für das Phenyl hatte sich (§ 56) ergeben $C_6^8H_5^5$. Dem Cyanphenyl entspricht also die Volumenconstitution $C_6^8H_5^5Cy_1^4 = 17$ Steren, womit die Kopp'sche Beobachtung vollkommen übereinstimmt:

$$\text{Cyanphenyl} = C_6^8H_5^5Cy_1^4 = 121,7 \text{ K.} = 17 \times 7,16.$$

Auch sein Isosterismus mit Schwefeläthyl, auf welchen ich bei den Schwefelverbindungen zurückkomme, bestätigt diese Volumenconstitution.

§ 87. Der Cyanwasserstoff oder die Blausäure müsste, wie man nach den bisher constatirten Thatsachen zu erwarten hätte, die Volumenconstitution $H_1^1Cy_1^4 = 5 \times 7,1$ bis $5 \times 7,2 = 35,5$ bis $36,0$ etwa haben.

Sie siedet bei 27° . Bei etwa 18° hat aber Gay-Lussac beobachtet $v = 38,2$ bis $38,7$, woraus sich für den Siedepunkt etwa $v = 39,1$ berechnet $= 5 \times 7,82$.

Die Beobachtung stimmt also mit obiger Erwartung nicht genügend überein. Das Molecularvolumen der Blausäure erscheint um eine halbe Stere erhöht oder hat die ungewöhnlich hohe Stere $= 7,8$. Von ferneren Beobachtungen muss hierüber Aufklärung erwartet werden.

§ 88. Dass dem zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Stickstoff zwei Steren Raumerfüllung zukommen, wird durch die Volumenconstitution der Senföle höchst wahrscheinlich. Auch die Volumenconstitution des Pyrrols scheint dies anzudeuten.

Das Pyrrol ist beim Siedepunkt vollkommen isoster mit dem Pyridin und hat daher dreizehn Steren Raumerfüllung.

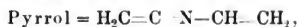
$$\text{Pyrrol} = C_4H_5N \quad ; \quad v = 92,1 \text{ R.} = 13 \times 7,08.$$

$$\text{Pyridin} = C_5^7H_5^5N_1^1 \quad ; \quad v = 91,6 \text{ R.} = 13 \times 7,05.$$

Es enthält dieser Isosterismus einen weiteren thatsächlichen Beleg dafür, dass die Condensationen der Elementaratome, hier des Kohlenstoffs, in einfachen Verhältnissen stehen.

Da man über die Structurformel des Pyrrols noch nicht klar ist, kann auch über seine Volumenconstitution vorerst nicht entschieden werden. Aus seiner grossen Sterenzahl muss ich die Vermuthung entnehmen, dass es den Stickstoff

mehrwertig, vielleicht zweiwertig, an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält; etwa wie:



was der Volumenconstitution $C_4^6H_6^5N_1^2 = 13$ Steren entsprechen würde.

§ 89. Für das dreiwertige Stickstoffatom, an andere Elemente oder Radicale einwerthig gebunden, hat sich (§§ 74 bis 81) eine Stere Raumerfüllung ergeben. Dasselbe befindet sich ebenso in den Sauerstoffverbindungen; doch ist das Volumen der Gruppe NO um eine Stere erhöht, wenn der Sauerstoff und Stickstoff zweiwertig miteinander verkettet sind. Es wird hierfür am einfachsten $N_1O_1^2$ angenommen, entsprechend dem zweiwertig verbundenen Sauerstoffatom im Carbonyl = $C_1O_1^2$.

Es geht das aus den Nitroverbindungen hervor, von welchen jedoch beim Siedepunkt nur das Nitrobenzol und Nitrochloroform untersucht sind. Auf das letztere muss ich später bei den Chlorverbindungen zurückkommen.

Dass die einwerthige Nitrogruppe = NO₂ aufzufassen ist als: O₁²—N₁¹O₁¹—, demnach als N₁¹O₂³ = 4 Steren, geht zunächst hervor aus dem Nitrobenzol. Dasselbe ist isoster mit dem Cyanphenyl, wodurch, weil beide das Phenyl = C₆H₅ gemeinschaftlich enthalten, sofort angezeigt ist, dass der Gruppe NO₂, wie dem Cyan, vier Steren entsprechen. Es ist:

{	Nitrobenzol	= C ₆ ⁸ H ₅ ⁵ N ₁ ¹ O ₂ ³ ;	<i>v</i> = 125,3 K.	= 17 × 7,37.
			<i>v</i> = 121,5 R.	= 17 × 7,05.
{	Cyanphenyl	= C ₆ ⁸ H ₅ ⁵ .C ₁ ² N ₁ ² ;	<i>v</i> = 121,7 K.	= 17 × 7,16.
			<i>v</i> = 123,7 R.	= 17 × 7,28.

Es wird diese Auffassung noch ferner unterstützt durch die Thatsache, dass Nitrobenzol und benzoësaures Aethyl, bei nahe gleichem Siedepunkt, bei 20° auch nahe gleiches Volumenmaass haben:

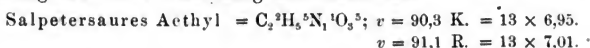
Nitrobenzol = C₆⁸H₅⁵. N_i¹⁰O₂³; S=219° Br. v₂₀=102,2 Br.
= 17 × 6,01.

Benzoësaures Aethyl = Cy₉¹¹H₁₀¹⁰O₂³; S=212° L. v₂₀=143,2 L.
= 24 × 5,97. (§ 61).

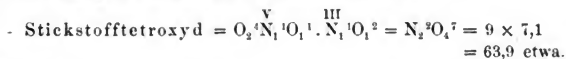
§ 90. Auch das fünfwerthige Stickstoffatom erfüllt den Raum einer Stere, während zweiwerthig mit ihm verbunde-

ner Sauerstoff als O_1^2 auftritt. Es geht dies hervor aus dem salpetersauren Aethyl. Die Salpetersäure wird aufgefasst als $HO \cdot \overset{V}{N} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$, wonach ihre Volumenconstitution $= H_1^1 O_1^1 \cdot N_1^1 O_2^4$ sein muss, weil sie zwei Atome zweiwerthig gebundenen Sauerstoff als O_1^2 enthält.

Das salpetersaure Aethyl ist hiernach in Uebereinstimmung mit der Beobachtung aufzufassen als:



§ 91. Die Untersalpetersäure oder das Stickstofftetroxyd $= N_2 O_4$ hat nach Dulong und nach Mitscherlich, etwa 15° unter ihrem Siedepunkt, das Volumen 63,4 bis 64,8; ebenso nach Thorpe beim Siedepunkt das Volumen 64 etwa. Es entsprechen derselben daher neun Steren. Versucht man für das Volumen eine theoretische Auffassung, welche mit den oben bereits festgestellten Thatsachen übereinstimmt, so gelingt das nur, wenn man annimmt, dass in derselben ein Oxyd des fünfwerthigen mit einem Oxyd des dreiwerthigen Stickstoffs verbunden sind, als:



Die Beobachtungen können nicht sehr scharf sein, weil die Substanz schon unter dem Siedepunkt theilweise zersetzt wird.

Auch die chemische Auffassung des Stickstofftetroxyds hat zu dem gleichen Resultate geführt, indem man es als das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure betrachtet. Es liegt hier ein schönes Beispiel vor, dass schon jetzt die Volumenconstitution über die chemische Natur der Substanzen werthvolle Aufschlüsse und Winke zu geben geeignet ist.

§ 92. Das Stickstoffatom hat daher in allen bisher untersuchten Verbindungen eine Stere Raumerfüllung, nur mit der Ausnahme, dass dem mehrwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Stickstoffatom zwei Steren Raumerfüllung (§§ 82 bis 88) zukommen.

Wie einfach und gesetzmässig ergibt sich die obige auf

das Sterengesetz gegründete Auffassung der Stickstoffverbindungen, wenn man sie mit den bisherigen Versuchen, die Volumina der Stickstoffverbindungen zu begreifen, in Vergleich stellt! Die letzteren machten bisher thatsächlich fast für jede Verbindungsreihe ein anderes, und zwar ganz verschiedenes Stickstoffvolumen erforderlich, welche Volumina alle untereinander, weil nach unhaltbaren Voraussetzungen abgeleitet, natürlicherweise auch gar keinen Zusammenhang erkennen lassen konnten.

XI. Schwefelverbindungen.

§ 93. Der Schwefel für sich ist beim Siedepunkt von Ramsay beobachtet worden. Zwischen 500 und 700° ist der freie Schwefel, er kocht bei 440°, als S_8 zu betrachten, wie man annimmt. Sein Volumen beim Siedepunkt ist:

$$\text{Schwefel} = S_8 \cdot v = 129,6 \text{ R.}$$

Er ist hiernach mit den Estern $C_6^5H_{10}^{10}O_2^3$ (§ 36) vollkommen isoster, und es entsprechen ihm 18 Steren. Der freie Schwefel wäre dieser Auffassung zufolge:

$$\text{Schwefel} = S_8^{18} = 129,6 \text{ R.} = 18 \times 7,20.$$

§ 94. Drei Steren Raumerfüllung hat auch das zweiwerthige Schwefelatom, wenn es einwerthig an andere Elemente oder Radicale gebunden ist. Es geht dies zunächst aus der Thatsache hervor, dass Schwefelcyanmethyl $= CH_3 \cdot S \cdot Cy$ und Cyanäthyl $= CH_3 \cdot CH_2 \cdot Cy$ völlig isoster sind. Es haben also S und $C_1^1H_2^2$ gleiche Raumerfüllung von drei Steren. Man hat:

$$\begin{cases} \text{Schwefelcyanmethyl} = C_1^1H_3^3 \cdot S_1^3 \cdot Cy_1^4 & ; v = 78,2 \text{ P.} = 11 \times 7,11. \\ \text{Cyanäthyl} = C_1^1H_3^3 \cdot C_1^1H_2^2 \cdot Cy_1^4 & ; v = 78,5 \text{ Th.} = 11 \times 7,13. \\ & v = 78,4 \text{ R.} = 11 \times 7,13. \end{cases}$$

§ 95. Ebenso ist der Schwefel folglich enthalten im Schwefeläthyl $= C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$ und im zweifach Schwefelmethyl $= CH_3 \cdot S \cdot S \cdot CH_3$. Ersteres ist mit Cyanphenyl isoster. Man hat:

$$\begin{cases} \text{Schwefeläthyl} = C_2^2H_5^5 \cdot S_1^3 \cdot C_2^2H_5^5 = C_4^4H_{10}^{10}S_1^3 & ; v = 121,5 \text{ P.} = 17 \times 7,15. \\ \text{Cyanphenyl} = C_6^6H_5^5 \cdot Cy_1^4 & ; v = 121,7 \text{ K.} = 17 \times 7,16. \end{cases}$$

$$2. \text{Zweifach Schwefelmethyl} = C_1^1H_3^3 \cdot S_1^3 \cdot S_1^3 \cdot C_1^1H_3^3 = C_2^2H_6^6S_2^4; \\ r = 100,5 \text{ P.} = 14 \times 7,19.$$

Schwefel in denselben als S_1^4 sich findet, wenn anerkannt wird, dass der zweiwerthig an Kohlenstoff gebundene Stickstoff sich als N_1^2 ergibt (§ 78).

Die Structurformel des Aethylsenföls z. B. wird aufgefasst als $S=C=N.C_2H_5$, und seine Volumenconstitution muss hiernach durch $S_1^4.C_1^1.N_1^2.C_2^2H_5^5 = 14$ Steren gegeben sein. Der Isosterismus des Aethylsenföls mit Zweifachschwefelmethyl (§ 93) lässt erkennen, dass ihm thatsächlich vierzehn Steren entsprechen. Man hat:

$$\begin{cases} \text{Aethylsenföl} = S_1^4 C_1^1 N_1^2 C_2^2 H_5^5; & v = 99,0 - 99,6 \text{ Buffi. M.} = 99,3 \\ & = 14 \times 7,09. \\ \text{Zweifachschwefelmethyl} = C_2^2 H_6^6 S_2^6 & ; v = 100,5 \text{ P.} = 14 \times 7,19. \end{cases}$$

Auch das Allylsenföl $= SCN.C_3H_5$ bestätigt diese Volumenconstitution. Es enthält das Allyl als $C_3^4 H_5^5$ (§ 51), den Schwefel als S_1^4 und den Stickstoff als N_1^2 . Das Allylsenföl ist isoster mit oxalsaurem Methyl, und es entsprechen ihm sechzehn Steren. Man hat:

$$\begin{cases} \text{Allylsenföl} & = S_1^4 C_1^1 N_1^2 C_3^4 H_5^5; & v = 114,5 \text{ K.} = 16 \times 7,16. \\ \text{Oxalsaures Methyl} = C_4^4 H_6^6 O_4^6 & & v = 115,0 \text{ K.} = 16 \times 7,19 \text{ (§ 41)}. \end{cases}$$

§ 99. Ich muss hier eine Bemerkung anfügen. Das dem Allylsenföl isomere Schwefelcyanallyl $= C_3^4 H_5^5.S_1^3 Cy_1^4$ muss ebenfalls sechzehn Steren enthalten und wird sich daher nur im Volumenmaass, nicht in der Sterenzahl vom Allylsenföl unterscheiden. So lange über die Modification des Volumenmaasses keine bestimmten Regeln vorliegen, reicht also die Volumenconstitution allein, ohne Mitberücksichtigung anderer physischer Eigenschaften nicht aus, über die chemische Natur einer Substanz zu entscheiden; obwohl sie in vielen Fällen geeignet ist, irrige Auffassungen auszuschliessen und richtige zu unterstützen.

§ 100. Anders als der zweiwerthige verhält sich der vierwerthige Schwefel, welcher sowohl im flüssigen als festen Zustande nur zwei Steren Raumerfüllung zu haben scheint. Ist der vierwerthige Schwefel zweiwerthig mit einem Sauerstoffatom verbunden, so tritt, wie bisher in allen analogen Fällen, eine Volumenvergrösserung um eine Stere ein, die wir jedoch wie in $C_1^1 O_1^2$ und $N_1^1 O_1^2$ auf Rechnung des

Sauerstoffs bringen werden, sodass $\overset{\text{IV}}{\text{S}} = \text{O}$ als S_1^2O_1^2 zu schreiben ist.

Ehe ich zur Feststellung dieser Thatsache übergehe, muss ich jedoch den Isosterismus hervorheben:

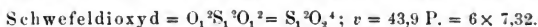
$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Schwefel als } \text{S}_2^6 \text{ aufgefasst ; } r = 43,2 \text{ R.} & = 6 \times 7,20. \\ \text{Schwefeldioxyd} = \text{SO}_2 & ; r = 43,9 \text{ P.} = 6 \times 7,32. \\ \text{Schwefeltrioxyd} = \text{SO}_3 & ; r = 44,1 \text{ Buff} = 6 \times 7,35. \end{array} \right.$$

Dieser Isosterismus ist, was immer für eine theoretische Auffassung zu seiner Erklärung versucht werden mag, ein unabweisbarer Beleg für die Thatsache, dass der Sauerstoff und der Schwefel einfache Condensationsverhältnisse darbieten.

Ich war längere Zeit geneigt, aus Obigem zu folgern, das O_2 im Dioxyd und O_3 im Trioxyd ein S im freien Schwefel ohne Volumenänderung ersetzen. Aber diese Auffassung lässt sich mit den wahrscheinlichen Structurformeln dieser Verbindungen nicht in Uebereinstimmung bringen.

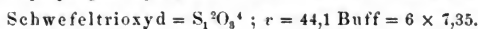
Betrachtet man, wie es jetzt üblich ist, den Schwefel im Schwefeldioxyd als vierwerthig, und das zweifach gebundene Sauerstoffatom als O_1^2 , wie in C_1^1O_1^2 und N_1^1O_1^2 , so ergibt sich, dass das einwerthige Schwefelatom nur zwei Steren Raumerfüllung hat, denn dem Schwefeldioxyd $= \text{SO}_2$ entsprechen sechs Steren.

Es ist hiernach das Schwefeldioxyd aufzufassen als:



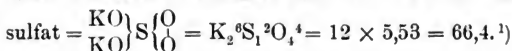
Schon Buff hat auf den lehrreichen Isosterismus des Schwefelsäureanhydrids oder Schwefeltrioxyds mit dem Schwefligsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd aufmerksam gemacht.

§ 101. Das Schwefeltrioxyd $= \text{SO}_3$ ergibt sich nach dieser Auffassung als $\text{O.S} \begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{Bmatrix}$, und muss die Volumenconstitution $\text{O}_1^2\text{S}_1^2\text{O}_2^2 = \text{S}_1^2\text{O}_3^4 = 6$ Steren haben. Beobachtet ist:



Hiermit in Uebereinstimmung ergibt sich nun auch die Volumenconstitution der Sulfate, die jedoch bisher nur im

festen Zustande beobachtet sind. So ist z. B. das Kalium-



Jedenfalls kann der Schwefel im Schwefeltrioxyd nicht als sechswerthig mit der Structurformel desselben $\text{O} = \overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}} = \text{O}$ angenommen werden, wie es mehrfach versucht worden ist, weil dann die O_3 allein schon die ganze Raumerfüllung von sechs Steren beanspruchen müssten.

XII. Jodverbindungen.

§ 102. Auf ihre Ausdehnung durch die Wärme sind bis jetzt nur einige Jodalkyle untersucht. Für diese stellt sich eine meines Wissens noch nirgends hervorgehobene, sehr merkwürdige Thatsache heraus:

Es hat nämlich das Jod in den Jodalkylen beim Siedepunkt die nämliche Raumerfüllung, wie das Carboxyl $= \text{CO}_2\text{H}$ der entsprechenden Säuren und Ester. In der That hat man die nach den bisher vorliegenden Beobachtungen vergleichbaren Paare:

1.	{	Essigsäure	$= \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$v = 63,4 \text{ K.}$
				$v = 64,3 \text{ R.}$
	{	Jodmethyl	$= \text{CH}_3 \cdot \text{J}$	$v = 64,8 \text{ R.}$
		Ameisensaures Methyl	$= \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$v = 63,1 \text{ K.}$ $v = 63,2 \text{ R.}$
2.	{	Propionsäure	$= \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$v = 85,9 \text{ K.}$
				$v = 86,0 \text{ PP.}$
	{	Jodäthyl	$= \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J}$	$v = 86,0 \text{ P.}$
		Ameisensaures Aethyl	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$v = 84,7 \text{ K.}$ $v = 85,4 \text{ P.}$
3.	{	Norm. Buttersäure	$= \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$v = 108,0 \text{ P.}$
		Norm. Jodpropyl	$= \text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	$v = 107,9 \text{ PP.}$
	{	Ameisensaures Propyl	$= \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$v = 106,9 \text{ PP.}$
		Essigsäures Aethyl	$= \dots \dots$	$v = 107,4 \text{ K.}$ $v = 107,7 \text{ P.}$
4.	{	Isovaleriansäure	$= \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$v = 130,4 \text{ K.}$
				$v = 130,6 \text{ PP.}$
	{	Jodisobutyl	$= \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{J}$	$v = 129,2 \text{ PP.}$
		Essigsäures Propyl	$= \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$v = 129,5 \text{ RR.}$
	{	Ameisensaures Isobutyl	$= \dots \dots$	$v = 130,9 \text{ PP.}$

1) Schröder, Journ. f. prakt. Chem. [2] 22. p. 436. 1881.

Die vorliegende Thatsache ist ein prägnanter Beleg dafür, dass die Molecularvolumina auch verschiedener Gruppen, und die Atomvolumina verschiedener Elemente nicht selten in einfachen Verhältnissen vorkommen.

Da das Carboxyl = $C_1^1 O_2^3 H_1^1$ nach dem Vorausgehenden fünf Steren Raumerfüllung zu den Molecularvolumen der Säuren beiträgt, so hat auch das Jod in den Jodalkylen hiernach fünf Steren Raumerfüllung. Die Volumenconstitution der Jodalkyle ist hiernach:

1. Jodmethyl = $C_1^1 H_3^3 J_1^5 = C_1^1 H_2^2 H_1^1 J_1^5$; $v = 64,8R. = 3 \times 21,60 = 9 \times 7,20$
2. Jodäthyl = $C_2^2 H_5^5 J_1^5 = C_2^2 H_4^4 H_1^1 J_1^5$; $v = 86,0P. = 4 \times 21,50 = 12 \times 7,17$
3. Jodpropyl = $C_3^3 H_7^7 J_1^5 = C_3^3 H_6^6 H_1^1 J_1^5$; $v = 107,9PP. = 5 \times 21,58 = 15 \times 7,19$
4. Jodisobutyl = $C_4^4 H_9^9 J_1^5 = C_4^4 H_8^8 H_1^1 J_1^5$; $v = 129,2PP. = 6 \times 21,53 = 18 \times 7,18$
5. Jodisoamyl = $C_5^5 H_{11}^{11} J_1^5 = C_5^5 H_{10}^{10} H_1^1 J_1^5$; $v = 152,5ber. = 7 \times 21,79 = 21 \times 7,26$

Für Jodisoamyl hat H. Kopp beobachtet $v = 158,8$; ein Werth, der offenbar zu gross ist. Mit Frankland's Bestimmung der Dichtigkeit des Jodisoamyls bei 11° von $s = 1,5111$ berechnet sich nach Kopp's Ausdehnungsversuchen $v = 152,5$ beim Siedepunkt.

Das Wachsen des Volumenmaasses mit dem Atomgewicht, wenigstens vom zweiten Glied ab, liegt für die Normalreihe und die Isoreihe wieder klar vor Augen.

§ 103. Die Differenzen der Glieder der Normalreihe, welche der Zusammensetzungsdivergenz CH_2 entsprechen, sind, wie man oben sieht, 21,2 und 21,9, im Mittel 21,6. Auch die Volumina selbst sind, wie man sieht, Multipla von 21,6, und es liegt hier die Thatsache, dass HJ und C_2H_4 gleiche Raumerfüllung haben, unmittelbar vor Augen.

Weil in den Säuren Volumen $CH_2 \cdot O_2 =$ Volumen C_2H_4 sich ergeben hat, indem Volumen $O_2 =$ Volumen CH_2 (§ 22), so folgt schon aus dem Isosterismus der Jodalkyle mit den Säuren, dass in den ersten Volumen $HJ =$ Volumen C_2H_4 , wie sich diess denn auch direct ergeben hat. Auch in den Jodalkylen stehen also die elementaren Atomvolumina genau in einfachen Verhältnissen. Im Jodäthyl z. B. = $C_2H_4 \cdot HJ$ haben C_2H_4 und HJ gleiche Raumerfüllung.

§ 104. Vergleicht man die Säuren mit den Jodalkylen bei gleicher Temperatur, z. B. bei 20° nach den Brühl-

schen und Landolt'schen Beobachtungen, so ist das Volumen des Jodids stets grösser, weil es näher am Siedepunkt liegt, und weil die Jodalkyle mit den Säuren auch nahe gleiche Contractionen haben, was ich schon vor Augen gelegt habe.¹⁾

In der That ist die Contraction für 50° in Tausendtheilen des Volumens beim Siedepunkt für:

1. $\begin{cases} \text{Propionsäure} & = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}; \text{ C} = 59 \text{ bis } 60 \text{ PP.}; \text{ C} = 61 \text{ K.} \\ \text{Jodäthyl} & = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J} \quad ; \text{ C} = 60 \text{ P.} \end{cases}$
2. $\begin{cases} \text{Isobuttersäure} & = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}; \text{ C} = 62 \text{ K.} & ; \text{ C} = 63 \text{ PP.} \\ \text{Jodpropyl} & = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{J} \quad ; \text{ C} = 62 \text{ PP.} \end{cases}$
3. $\begin{cases} \text{Isovaleriansäure} & = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}; \text{ C} = 63 \text{ K.} \\ \text{Jodisobutyl} & = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{J} \quad ; \text{ C} = 58 \text{ bis } 59 \text{ PP.} \end{cases}$

§ 105. Vergleicht man aber die Jodalkyle mit den entsprechenden Estern bei einem genügenden Abstand vom Siedepunkt, z. B. bei 20° , so ergibt sich die höchst merkwürdige Thatsache, dass die Jodalkyle mit den betreffenden Estern nicht nur beim Siedepunkt, sondern auch z. B. bei 20 oder bei 0° nahe völlig isoster sind, obwohl die Jodide 25 bis 30° weiter vom Siedepunkt abstehen. Dieser Isosterismus ist möglich, weil die Contractionen der Ester, wenigstens unmittelbar vom Siedepunkt ab, beträchtlich grösser sind.²⁾

Die Volumina der Säuren und Jodide stehen also beim Siedepunkt, die Volumina der Ester und Jodide sowohl beim Siedepunkt als bei hinreichend niederen Temperaturen in einfachen Beziehungen.

Als Beleg führe ich die nach den Beobachtungen von Brühl und Landolt vergleichbaren Paare an:

- $$\begin{array}{ll} 1. \begin{cases} \text{Aethylacetat} \\ \text{Propyljodid} \end{cases} & \begin{aligned} &= \text{C}_4^4\text{H}_3^3\text{O}_3^3; S = 76,7^0; v_{20} = 97,7 \text{ L.} = 15 \times 6,51. \\ &= \text{C}_3^3\text{H}_7^7\text{J}_1^1; S = 102,4^0; v_{20} = 97,5 \text{ Br.} = 15 \times 6,50. \end{aligned} \\ 2. \begin{cases} \text{Normalbutters. Methyl} \\ \text{Normalbutyljodid} \end{cases} & \begin{aligned} &= \text{C}_5^5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_2^2; S = 102^0; v_{20} = 113,8 \text{ L.} = 18 \times 6,32. \\ &= \text{C}_4^4\text{H}_9^9\text{J}_1^1; S = 131,5^0; v_{20} = 113,8 \text{ Br.} = 18 \times 6,32. \end{aligned} \end{array}$$

Die Volumina jedes Paares sind völlig gleich. Ebenso die nach Pierre's Beobachtungen vergleichbaren Werthe bei 0°:

1) Schröder, Münchn. Ber. 1. p. 48. 1881.

2) l. c.

3. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ameisensäur. Aethyl} = \text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_2^3; S = 53,2^\circ \text{P. } v_0 = 79,1 \text{ P.} = 12 \times 6,58. \\ \text{Jodäthyl} = \text{C}_2^2\text{H}_5^5\text{J}_1^5; S = 70,3^\circ \text{P. } v_0 = 79,0 \text{ P.} = 12 \times 6,58. \end{array} \right.$

Auch das Volumen dieses Paares ist identisch.

Solche Beziehungen sind kein Zufall. Ähnliches hat sich ja schon mehrfach, z. B. für die Säuren und Alkohole ergeben. Diese Beziehungen sind von fundamentaler Bedeutung für das physische Verhalten der betreffenden Verbindungen.

§ 106. Andere Jodverbindungen sind nicht auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersucht. Die Ausbeute, welche diese wenigen Substanzen an neuen und werthvollen Belegen für das Sterengesetz darbieten, könnte kaum reichlicher gedacht werden.

XIII. Bromverbindungen.

§ 107. In den Bromalkylen und in den Bromiden, in welchen das Brom zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden erscheint, erfüllt das Brom thatsächlich einen Raum von vier Steren. Es geht dies zunächst hervor aus dem vollkommenen Isosterismus von Brommethyl mit Cyanmethyl und von Bromäthyl mit Cyanäthyl und Schwefelcyanmethyl. Es ist:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bromäthyl} = \text{C}_2^2\text{H}_5^5\text{Br}_1^4; v = 78,4 \text{ P.} = 11 \times 7,13. \\ \text{Cyanäthyl} = \text{C}_2^2\text{H}_5^5\text{Cy}_1^4; v = 78,5 \text{ Th.} = 11 \times 7,13. (\S 85). \\ \text{Schwefelcyanmethyl} = \text{C}_1^1\text{H}_3^3\text{S}_1^3\text{Cy}_1^4; v = 78,2 \text{ P.} = 11 \times 7,11. (\S 94). \end{array} \right.$$

Ebenso geht es hervor aus dem Isosterismus von Brompropyl mit Zweifachschwefelmethyl und mit Aethylsenfö:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Brompropyl} = \text{C}_3^3\text{H}_7^7\text{Br}_1^4; v = 100,3 \text{ PP.} = 14 \times 7,16. \\ \text{Zweifachschwefelmethyl} = \text{C}_2^2\text{H}_6^6\text{S}_2^6; v = 100,5 \text{ P.} = 14 \times 7,19. (\S 95). \\ \text{Aethylsenfö} = \text{S}_1^4\text{C}_1^1\text{N}_1^2\text{C}_2^2\text{H}_5^5; v = 99,3 \text{ Buff} = 14 \times 7,09. (\S 98). \end{array} \right.$$

Es geht, weil Volumen Phenyl = Volumen Isobutyl (§ 57) und Volumen Cyan = Cy_1^4 ist, ebenso hervor aus dem Isosterismus von Bromisobutyl mit Cyanphenyl und mit Schwefeläthyl. Man hat:

{	Bromisobutyl	= $C_4^4H_9^8Br_1^4$; $v = 122,9$ PP. = $17 \times 7,23$.
	Cyanphenyl	= $C_6^4H_5^8Cy_1^4$; $v = 121,7$ K. = $17 \times 7,16$. (§ 86).
		$v = 123,7$ R. = $17 \times 7,28$.
{	Schwefeläthyl	= $C_4^4H_{10}^{10}S_1^3$; $v = 121,5$ P. = $17 \times 7,15$. (§ 95).

Es stimmt damit ferner überein das Volumen des Bromisoamyls:

$$\text{Bromisoamyl} = C_5^5H_{11}^{11}Br_1^4; v = 143,8 \text{ R.} = 20 \times 7,19.$$

Pierre hat beobachtet $v = 149,2 = 20 \times 7,46$. Es ist das wohl ein ungenauer Werth, der nun durch Ramsay verbessert ist.

§ 108. Es ist mit der gleichen Condensation des Broms vereinbar das Volumen des Aethylenbromids $= BrH_2C.CH_2Br$; denn es ist hiernach:

$$\begin{aligned} \text{Aethylenbromid} &= C_2^2H_4^4Br_2^6; v = 97,4 \text{ Th.} = 14 \times 6,95. \\ &v = 97,8 \text{ P.} = 14 \times 6,99. \end{aligned}$$

Sein Volumen liegt zwischen dem Volumen des Benzols und des Propylbromids, welchen beiden ebenfalls vierzehn Steren entsprechen:

$$\begin{aligned} \text{Benzol} &= C_6^6H_6^6; v = 96,0 \text{ K. u. andere} = 14 \times 6,86. \\ \text{Propylbromid} &= C_3^3H_7^7Br_1^4; v = 100,3 \text{ PP.} = 14 \times 7,16. \end{aligned}$$

§ 109. Dass dem Bromatom in den erwähnten Verbindungen vier Steren entsprechen, geht ebenso hervor aus dem Vergleich der Jodide mit den entsprechenden Bromiden. Es ergibt sich die Differenz jedes Paares, mit dem Atomgewicht wachsend, zu 7,6 bis 8,7. Diese Differenz bezeichnet aber eine Stere. Sie fällt nothwendig ein wenig zu gross aus, weil, wie ich § 7 nachgewiesen, das Volumenmaass der Jodalkyle etwas grösser ist als das der Bromalkyle.

Auch die Bromalkyle scheinen demnach das Sterengesetz zu bestätigen. Jede Bromverbindung erweist sich mit anderen Verbindungen isoster, und die aus diesen Isosterismen gefolgerte Sterenzahl führt überall consequent und ohne irgend einen Widerspruch zu den nämlichen durchaus gesetzmässig zusammenhängenden Condensationen der einzelnen Elemente in jeder Gruppe, wie sie aus den im Vorausgehenden untersuchten Verbindungen sich unzweifelhaft ergeben haben.

§ 110. Will man für das freie Brom, einwerthig an sich selbst gebunden, die nämliche Raumerfüllung von vier

Steren für jedes Atom annehmen, so muss man für das freie Brom ein sehr kleines Volumenmaass, eine sehr niedere Stere, als zulässig erachten. Hiernach wäre:

$$\begin{aligned}\text{Brom} = \text{Br}_2^5; v &= 53,6 \text{ Th.} = 8 \times 6,70 \text{ beim Siedepunkt.} \\ &= 53,8 \text{ P.} = 8 \times 6,73 \text{ „ „} \\ &= 54,3 \text{ R.} = 8 \times 6,78 \text{ „ „}\end{aligned}$$

XIV. Chlorverbindungen.

§ 111. In den Chloralkylen und den Chloriden, in welchen das Chlor zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden erscheint, trägt das Chlor drei Steren zur Raumerfüllung bei. Es geht dies aus den nachfolgenden Thatsachen hervor.

Das Aethylenchlorid $= \text{ClH}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ist mit den Estern $\text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_2^3$ unzweifelhaft isoster. Es kommen ihm daher zwölf Steren Raumerfüllung zu. Nach dem Früheren kommen auf jedes CH_2 drei Steren Raumerfüllung; für jedes mit CH_2 verbundene Chloratom entfallen also ebenfalls drei Steren. Man hat in der That:

$$\begin{aligned}\text{Aethylenchlorid} &= \text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{Cl}_2^6; v = 85,8 \text{ P.} = 12 \times 7,15. \\ &v = 85,6 \text{ Th.} = 12 \times 7,14. \\ \text{Aethylformiat} &= \text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_2^3; v = 84,7 \text{ K.} = 12 \times 7,06 \\ &v = 85,4 \text{ P.} = 12 \times 7,12. \\ &v = 85,6 \text{ R.} = 12 \times 7,13.\end{aligned}$$

Auch die ausserdem untersuchten Chlorverbindungen der Aethylenreihe, das Methylchlorid und das Butylchlorid, entsprechen dieser Auffassung. Sie erweisen sich mit den Jodalkylen isoster, wodurch die abgeleitete Volumenconstitution eine fernere, sehr ins Gewicht fallende Bestätigung erhält, denn man hat:

$$\begin{aligned}1. \quad &\left\{ \begin{array}{l} \text{Methylchlorid} = \text{C}_1^1\text{H}_2^2\text{Cl}_2^6; v = 65,3 \text{ Th.} = 9 \times 7,25. \\ \text{Jodmethyl} = \text{C}_1^1\text{H}_3^3\text{J}_1^5; v = 64,8 \text{ R.} = 9 \times 7,20. (\S 102). \end{array} \right. \\ 2. \quad &\left\{ \begin{array}{l} \text{Aethylenchlorid} = \text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{Cl}_2^6; v = 85,6 \text{ i. M.} = 12 \times 7,14. \\ \text{Jodäthyl} = \text{C}_2^2\text{H}_5^5\text{J}_1^5; v = 86,0 \text{ P.} = 12 \times 7,17. (\S 102). \end{array} \right. \\ 3. \quad &\left\{ \begin{array}{l} \text{Butylchlorid} = \text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{Cl}_2^6; v = 129,5 \text{ ber.} = 18 \times 7,20. \\ v = 133,6 \text{ K.} = 18 \times 7,42. \\ \text{Jodisobutyl} = \text{C}_4^4\text{H}_9^9\text{J}_1^5; v = 129,2 \text{ PP.} = 18 \times 7,18. \end{array} \right.\end{aligned}$$

Butylchlorid und Jodisobutyl entsprechen sich nicht genau so wie die anderen Paare, das berechnete Volumen

$v = 129,5$ für Butylenchlorid ergibt sich aus Kolbe's Dichtigkeitsmessung $s_{18} = 1,112^1)$ mit der von Kopp beobachteten Ausdehnung.

Es haben hiernach Cl_1^6 und H_1^1J_1^5 in diesen Verbindungen bei Siedehitze gleiche Raumerfüllung.

Hiermit stimmt auch das:

Aethylenchlorjod = $\text{Cl}_1^3\text{H}_2^2\text{C}_1^1\text{C}_1^1\text{H}_2^2\text{J}_1^5$; $v = 101,4$ Th. = $14 \times 7,24$.

§ 112. Auch für die Alkylchloride lässt sich kein anderes Volumen für das Chloratom annehmen, als drei Steren. Ich setze die nach dem früher Entwickelten feststehenden Isosterismen mit anderen Verbindungen gleich hinzu.

1. Aethylchlorid	= $\text{C}_2^2\text{H}_5^3\text{Cl}_1^3$; $v = 71,2$ P.	= $10 \times 7,12$.
Propylchlorid	= $\text{C}_3^3\text{H}_7^7\text{Cl}_1^3$; $v = 91,6$ PP.	= $13 \times 7,05$.
2. Salpetersaures Aethyl	= $\text{C}_2^2\text{H}_5^3\text{O}_1^1\text{N}_1^1\text{O}_2^4$; $v = 90,3$ K.	= $13 \times 6,95$ (§ 90).
		$v = 91,1$ R.	= $13 \times 7,01$.
Pyridin	= $\text{C}_5^7\text{H}_5^3\text{N}_1^1$; $v = 91,6$ R.	= $13 \times 7,05$ (§ 80).
Isobutylchlorid	= $\text{C}_4^4\text{H}_9^9\text{Cl}_1^3$; $v = 113,4$ PP.	= $16 \times 7,09$.
		$v = 114,3$ R.	= $16 \times 7,14$.
Allylsenföf	= $\text{C}_4^5\text{H}_5^3\text{N}_1^2\text{S}_1^4$; $v = 113,3$ Schiff.	= $16 \times 7,08$ (§ 98).
		$v = 114,5$ K.	= $16 \times 7,16$.
Picolin	= $\text{C}_6^6\text{H}_7^7\text{N}_1^1$; $v = 111,7$ Th.	= $16 \times 6,98$.
		$v = 113,4$ R.	= $16 \times 7,09$ (§ 80).
Isoamylchlorid	= $\text{C}_5^5\text{H}_{11}^{11}\text{Cl}_1^3$; $v = 135,4$ P.	= $19 \times 7,13$.
		$v = 136,5$ R.	= $19 \times 7,18$.
		$v = 136,9$ K.	= $19 \times 7,21$.
Lutidin	= $\text{C}_7^9\text{H}_9^9\text{N}_1^1$; $v = 135,1$ R.	= $19 \times 7,11$ (§ 80).

Dem J_1^5 und Cl_1^3 entspricht auch das von Thorpe beobachtete

Jodchlor = $\text{J}_1^5\text{Cl}_1^3$; $v = 56,4$ Th. = $8 \times 7,05$.

§ 113. Zweifellos ist auch im Allylchlorid, beim Siedepunkt nicht untersucht, das Chlor als Cl_1^3 und das Allyl als C_3^4H_5^5 (§ 51) enthalten, denn es hat mit dem Aethylformiat von gleicher Sterenzahl einen genügend übereinstimmenden Siedepunkt und ist mit demselben bei 20° völlig isoster.

f Allylchlorid = $\text{C}_3^4\text{H}_5^5\text{Cl}_1^3$; $S = 45,2^\circ$; $v_{20} = 81,6$ Br. = $12 \times 6,80$.
 l Aethylformiat = $\text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_2^3$; $S = 54,2^\circ$; $v_{20} = 81,6$ L. = $12 \times 6,80$.

1) Kolbe, Lieb. Ann. 69. p. 257 u. s. f.

§ 114. Dass auch in dem von Brühl untersuchten Chloressigester, in dem Aethyl- α -Chlorpropionat und in dem Aethylchlorbutyrat das Chlor als Cl_1^3 enthalten ist, kann man aus der bei dieser Annahme allein sich ergebenden normalen Abnahme der Grösse der Stere mit dem Abstand vom Siedepunkt für alle bei 20° untersuchten Ester entnehmen. Sie bilden die Reihe:

1. Essigsäures Methyl	$= \text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_2^3$; S = 55° ; $v_{20} = 81,9 \text{ L.} = 12 \times 6,79$
2. „ Aethyl	$= \text{C}_4^4\text{H}_8^8\text{O}_2^3$; S = $76,7^\circ$; $v_{20} = 97,7 \text{ L.} = 15 \times 6,51$
3. Buttersäures Methyl	$= \text{C}_5^5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_2^3$; S = 102° ; $v_{20} = 113,8 \text{ L.} = 18 \times 6,32$
4. Ameisensäures Isoamyl	$= \text{C}_6^6\text{H}_{12}^{12}\text{O}_2^3$; S = $117,7^\circ$; $v_{20} = 131,8 \text{ L.} = 21 \times 6,28$
5. Isovalerians. Aethyl	$= \text{C}_7^7\text{H}_{14}^{14}\text{O}_2^3$; S = 133° ; $v_{20} = 150,1 \text{ L.} = 24 \times 6,25$
6. Aethylchlorpropionat	$= \text{C}_5^5\text{H}_9^9\text{Cl}_1^3\text{O}_2^3$; S = $146,9^\circ$; $v_{20} = 125,6 \text{ Br.} = 20 \times 6,28$
7. Chloressigester	$= \text{C}_4^4\text{H}_7^7\text{Cl}_1^3\text{O}_2^3$; S = 145° ; $v_{20} = 105,7 \text{ Br.} = 17 \times 6,29$
8. Aethylchlorbutyrat	$= \text{C}_6^6\text{H}_{11}^{11}\text{Cl}_1^3\text{O}_2^3$; S = $169,1^\circ$; $v_{20} = 143,1 \text{ Br.} = 23 \times 6,22$
9. Isovalerians. Isoamyl	$= \text{C}_{10}^{10}\text{H}_{20}^{20}\text{O}_2^3$; S = 190° ; $v_{20} = 209,7 \text{ L.} = 33 \times 6,35$

Die Chloreste reihen sich ihrer Sterengrösse nach sehr genügend an die ihnen wegen des Siedepunkts gebührende Stelle. Wollte man ein anderes Volumen für Chlor annehmen, so würde das nicht mehr eintreffen.

§ 115. Auch die Uebereinstimmung des Volumenmaasses oder der Sterengrösse bei 20° und nahe gleichen Abständen vom Siedepunkt für Methylal, Propylchlorid und Allylchlorid ist bemerkenswerth. Man hat:

Methylal	$= \text{C}_3^3\text{H}_6^6\text{O}_2^3$; S = $42,3^\circ$; $v_{20} = 88,3 \text{ Br.} = 13 \times 6,79$ (§ 45)
Propylchlorid	$= \text{C}_3^3\text{H}_7^7\text{Cl}_1^3$; S = $44,6^\circ$; $v_{20} = 88,2 \text{ Br.} = 13 \times 6,78$
Allylchlorid	$= \text{C}_3^4\text{H}_5^5\text{Cl}_1^3$; S = $45,2^\circ$; $v_{20} = 81,6 \text{ Br.} = 12 \times 6,80$

§ 116. Alle im Vorstehenden dargelegten Thatsachen stimmen darin überein, dass das zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebundene Jod, Brom oder Chlor keine wesentliche Störung in dem Volumenmaass der betreffenden Verbindungen zur Folge hat.

In anderer Weise verhalten sich die Halogenverbindungen, welche ein oder mehrere Halogenatome ohne Wasserstoff an andere Elemente gekettet enthalten.

Für die Chlorverbindungen z. B. ergibt sich in diesen Fällen im allgemeinen eine sehr bedeutende Vergrösserung des Volumenmaasses, wenn man nicht für das Chlor verschiedene

Condensationszustände zulassen will, welche sich jedoch nicht völlig consequent durchführen lassen, und anderen Analogien zufolge bei einwerthigen Elementen nicht wahrscheinlich sind.

Ich muss deshalb diese Verbindungen zum Gegenstand einer besonderen nachfolgenden Untersuchung machen.

XV. Zusammenstellung der Resultate.

§ 117. Um die Uebersicht und die Benutzung für fernere Untersuchungen zu erleichtern, stelle ich in nachfolgender Tafel I alle auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten und im Vorausgehenden behandelten Verbindungen, nach der Grösse ihres Volumens beim Siedepunkt und nach ihrer Sterenzahl geordnet, mit Angabe ihrer oben abgeleiteten Volumenconstitution zusammen.

(Tabelle I siehe p. 688 bis 693.)

Obwohl das Volumenmaass je nach der Beschaffenheit und Gruppierung der verbundenen Elemente und ebenso mit dem Atomgewicht veränderlich ist, steht doch jede Verbindung ihrer Sterenzahl nach an ihrem richtigen Platze, und es greift z. B. niemals eine Verbindung von grossem Volumenmaass mit $(n-1)$ Steren ihrem Volumen nach über eine Verbindung von kleinem Volumenmaass und n -Stere deutlich hinaus.

Man kann deshalb über die Sterenzahl, welche die Elementaratome einer Verbindung zum Volumen der Verbindung beitragen, an keiner Stelle in Zweifel sein. Sie steht mit der chemischen Natur der Verbindungen überall in engstem Zusammenhange, und es ist leicht, fernere Verbindungen, welche in Zukunft untersucht werden sollten, an der richtigen Stelle einzuordnen.

Ueber die Gesetzmässigkeit, welche der Veränderung des Volumenmaasses in jeder Gruppe zu Grunde liegt, sind von künftigen Untersuchungen noch weitere werthvolle Aufschlüsse zu erwarten.

Tabelle I.

1. Wasser	$= \text{H}_2\text{O}_1^1$	$m = 18$; $S = 100^\circ$	$r = 18,77 \text{ K.}$	$= 3 \times 6,26. (\S 72).$
2. Ammoniak	$= \text{N}_1^1\text{H}_3^2$	$m = 17$; Etwasüb. d. Siedep.	$r = 22,4 - 23,3 \text{ Farad.}$	$= 3 \times 7, \dots (\S 74).$
3. Blausäure	$= \text{H}_1^1\text{Cy}_1^4$	$m = 27$; $S = 27^\circ$ berech.	$r = 39,1 \text{ K.}$	$= 5 \times 7,80. (\S 87).$
4. Ameisensäure	$= \text{C}_1^1\text{H}_2^2\text{O}_3^3$	$m = 46$; $S = 100,5^\circ$ Petters.	$r = 41,8 \text{ K.}$	$= 6 \times 6,97. (\S 35).$
5. Holzgeist	$= \text{C}_1^1\text{H}_4^4\text{O}_1^1$	$m = 32$; $S = 65,5^\circ \text{ K.}$	$r = 42,3 \text{ K.}$	$= 6 \times 7,05. (\S 34).$
		$S = 66,3^\circ \text{ P.}$	$r = 42,4 \text{ P.}$	$= 6 \times 7,06.$
6. Schwefel (1 Doppelatom)	$= \text{S}_2^6$	$m = 64$; $S = 446^\circ \text{ R.}$	$r = 43,2 \text{ R.}$	$= 6 \times 7,20. (\S 93).$
7. Schwefeldioxyd	$= \text{S}_1^1\text{O}_2^4$	$m = 64$; $S = -8^\circ \text{ P.}$	$r = 43,9 \text{ P.}$	$= 6 \times 7,32. (\S 100).$
8. Schwefeltrioxyd	$= \text{S}_1^1\text{O}_3^4$	$m = 80$; $S = 46,5^\circ \text{ B.}$	$r = 44,1 \text{ Buff.}$	$= 6 \times 7,35. (\S 101).$
9. Brom	$= \text{Br}_2^8$	$m = 160$; $S = 59,3^\circ$	$r = 53,6 \text{ Th.}$	$= 8 \times 6,70. (\S 110).$
			$r = 53,8 \text{ R.}$	$= 8 \times 6,73.$
			$r = 54,3 \text{ P.}$	$= 8 \times 6,78.$
10. Jodchlor	$= \text{J}_1^1\text{Cl}_1^3$	$m = 162$; $S = 101,3^\circ$	$r = 56,4 \text{ Th.}$	$= 8 \times 7,05. (\S 112).$
11. Cyanmethyl	$= \text{C}_1^1\text{H}_3^3\text{Cy}_1^4$	$m = 41$; $S = 81,6^\circ \text{ V. u. D.}$	$r = 56,1 \text{ V. u. D. nach K.}$	$= 8 \times 7,01. (\S 84).$
12. Aethylaldehyd	$= \text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{O}_1^2$	$m = 44$; $S = 20,8^\circ \text{ K.}$	$r = 56,9 \text{ K.}$	$= 8 \times 7,10. (\S 37).$
		$S = 22,1^\circ \text{ P.}$	$r = 56,8 \text{ P.}$	$= 8 \times 7,10.$
13. Brommethyl	$= \text{C}_1^1\text{H}_3^3\text{Br}_1^4$	$m = 95$; $S = 13,0^\circ \text{ P.}$	$r = 58,2 \text{ P.}$	$= 8 \times 7,25. (\S 107).$
14. Dicyan	$= \text{C}_2^2\text{N}_4^4$	$m = 52$; Etwasüb. d. Siedep.	$r = 57,8 - 60,0 \text{ Farad.}$	$= 8 \times 7, \dots (\S 84).$
15. Schwefelkohlenstoff	$= \text{C}_1^1\text{S}_2^8$	$m = 76$; $S = 46,0^\circ \text{ Th.}$	$r = 62,2 \text{ Th.}$	$= 9 \times 6,91. (\S 97).$
		$S = 48,1^\circ \text{ P.}$	$r = 62,3 \text{ P.}$	$= 9 \times 6,92.$
			$r = 62,3 \text{ R.}$	$= 9 \times 6,92.$
			$r = 62,1 \text{ Schiff.}$	$= 9 \times 6,90.$
16. Aethylalkohol	$= \text{C}_2^2\text{H}_5^5\text{O}_1^1$	$m = 46$; $S = 78,4^\circ \text{ K.}$	$r = 62,2 \text{ K.}$	$= 9 \times 6,91. (\S 34.)$
		$S = 78,4^\circ \text{ P.}$	$r = 61,7 \text{ P.}$	$= 9 \times 6,86.$
			$r = 62,7 \text{ R.}$	$= 9 \times 6,97.$
17. Essigsäure	$= \text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{O}_2^3$	$m = 60$; $S = 117,1^\circ$ Petters.	$r = 63,4 \text{ K.}$	$= 9 \times 7,04. (\S 35).$
18. Ameisensäure. Methyl	$= \text{C}_2^2\text{H}_4^4\text{O}_2^3$	$m = 60$; $S = 113,1^\circ \text{ K.}$	$r = 64,3 \text{ R.}$	$= 9 \times 7,14$
		$S = 113^\circ$	$r = 63,1 \text{ K.}$	$= 9 \times 7,01. (\S 36).$
			$r = 63,2 \text{ R.}$	$= 9 \times 7,02.$

19. Stickstofftetroxyd	$= N_2^{30,7}$	$m = 92$	$S = 21,6^0$	$v = 64$ etwa Th.	$= 9 \times 7, \dots (\S 91).$
20. Methylenchlorid	$= C_1^1H_2^2Cl_2^4$	$m = 85$	$S = 41,6$	$v = 65,3$ Th.	$= 9 \times 7,25. (\S 111).$
21. Jodmethyl	$= C_1^1H_3^3J_1^5$	$m = 142$	$S = 44,2$ P.	$v = 68,3$ P.	$= 9 \times 7,59. (\S 102).$
				$v = 64,8$ R.	$= 9 \times 7,20.$
22. Chloräthyl	$= C_2^2H_5^5Cl_1^3$	$m = 64,5$	$S = 11,1^0$ P.	$v = 71,2$ P.	$= 10 \times 7,12. (\S 112).$
23. Allylalkohol	$= C_3^4H_6^6O_1^1$	$m = 58$	$S = 97^0$ Tollens.	$v = 73,9$ Tollens.	$= 11 \times 6,72. (\S 51).$
				$v = 74,4$ Th.	$= 11 \times 6,75.$
				$v = 74,6$ Buff.	$= 11 \times 6,78.$
24. Propylaldehyd	$= C_3^3H_6^6O_1^2$	$m = 58$	$S = 46^0$ P.P.	$v = 75,0$ PP.	$= 11 \times 6,82. (\S 37).$
25. Aceton	$= C_3^3H_6^6O_1^2$	$m = 58$	$S = 56,3^0$ K.	$v = 77,4$ K.	$= 11 \times 7,04. (\S 37).$
				$v = 77,0$ Th.	$= 11 \times 7,00.$
26. Schwefelcyanmethyl	$= C_1^1H_3^3S_1^3Cy_1^4$	$m = 73$	$S = 133,0^0$ P.	$v = 78,2$ P.	$= 11 \times 7,11. (\S 94).$
27. Cyanäthyl	$= C_2^2H_5^5Cy_1^4$	$m = 55$	$S = 97^0$ R.	$v = 78,4$ R.	$= 11 \times 7,13. (\S 85).$
			$S = 97,1^0$ Th.	$v = 78,5$ Th.	$= 11 \times 7,13.$
28. Bromäthyl	$= C_2^2H_5^5Br_1^4$	$m = 109$	$S = 40,8^0$ P.	$v = 78,4$ P.	$= 11 \times 7,13. (\S 107).$
29. Propylalkohol	$= C_3^3H_6^6O_1^1$	$m = 60$	$S = 98^0$ P.P.	$v = 81,5$ PP.	$= 12 \times 6,79. (\S 34).$
30. Essigsäures Methyl	$= C_3^3H_6^6O_2^3$	$m = 74$	$S = 56,3^0$ K.	$v = 83,9$ K.	$= 12 \times 6,99. (\S 26).$
31. Ameisens. Aethyl	$= C_3^3H_6^6O_2^3$	$m = 74$	$S = 54,9^0$ K.	$v = 84,7$ K.	$= 12 \times 7,06. (\S 36).$
			$S = 53,2^0$ P.	$v = 85,4$ P.	$= 12 \times 7,12.$
				$v = 85,6$ R.	$= 12 \times 7,13.$
32. Propionsäure	$= C_3^3H_6^6O_2^3$	$m = 74$	$S = 141,8$ K.	$v = 85,9$ K.	$= 12 \times 7,16. (\S 35).$
			$S = 141,5^0$ P.P.	$v = 86,0$ P.P.	$= 12 \times 7,17.$
33. Aethylenchlorid	$= C_2^2H_4^4Cl_2^6$	$m = 99$	$S = 84,8^0$ P.	$v = 85,8$ P.	$= 12 \times 7,15. (\S 111).$
			$S = 83,5^0$ Th.	$v = 85,6$ Th.	$= 12 \times 7,13.$
				$v = 87,2$ R.	$= 12 \times 7,27.$
34. Jodäthyl	$= C_2^2H_5^5J_1^5$	$m = 156$	$S = 70,3^0$ P.	$v = 86,0$ P.	$= 12 \times 7,17. (\S 102).$
35. Salpersäures Aethyl	$= C_2^2H_5^5N_1^1O_3^5$	$m = 91$	$S = 87,2^0$ K.	$v = 90,3$ K.	$= 13 \times 6,95. (\S 90).$
			$S = 87^0$ R.	$v = 91,1$ R.	$= 13 \times 7,01.$
36. Pyridin	$= C_5^5H_5^5N_1^1$	$m = 79$	$S = 117^0$	$v = 91,6$ R.	$= 13 \times 7,05. (\S 80).$

37. Chlorpropyl	$= \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_1^3$	$m = 78,5$; $S = 46,5^\circ \text{ P.P.}$	$v = 91,6 \text{ P.P.}$	$= 13 \times 7,05. (\S 112).$
38. Pyrrol	$= \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_1^2$	$m = 67$; $S = 133^\circ \text{ R.}$	$v = 92,1 \text{ R.}$	$= 13 \times 7,08. (\S 88).$
39. Benzol	$= \text{C}_6\text{H}_6^6$	$m = 78$; $S = 80,4^\circ \text{ K.}$	$v = 96,06 \text{ K.}$	$= 14 \times 6,86. (\S 58).$
			$v = 96,0 \text{ Pisati u. Pat.}$	$= 14 \times 6,86.$
			$v = 96,0 \text{ Adrienz}$	$= 14 \times 6,86.$
40. Isobutyraldehyd	$= \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_1^2$	$m = 72$; $S = 62^\circ \text{ P.P.}$	$v = 96,3 \text{ P.P.}$	$= 14 \times 6,88. (\S 37).$
41. Äthylenbromid	$= \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2^8$	$m = 188$; $S = 132,7^\circ \text{ P.}$	$v = 97,8 \text{ P.}$	$= 14 \times 6,99. (\S 108).$
42. Äthylsenföhl	$= \text{C}_4\text{H}_9\text{N}_1^2 \text{C}_2\text{H}_5^5$	$S = 131,5^\circ \text{ Th.}$	$v = 97,4 \text{ Th.}$	$= 14 \times 6,95.$
43. Brompropyl	$= \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}_1^4$	$m = 87$; $S = 133,2^\circ \text{ Buff.}$	$v = 99,3 \text{ Buff.}$	$= 14 \times 7,09. (\S 98).$
44. Zweif. Schwefelmethyl	$= \text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2^6$	$m = 123$; $S = 72^\circ \text{ P.P.}$	$v = 100,3 \text{ P.P.}$	$= 14 \times 7,16. (\S 107).$
45. Äthylenchlorjod	$= \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_1^3 \text{J}_1^5$	$m = 94$; $S = 112,7^\circ \text{ P.}$	$v = 100,5 \text{ P.}$	$= 14 \times 7,19. (\S 95).$
46. Isobutylalkohol	$= \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_1^1$	$m = 190,5$; $S = 140,1^\circ \text{ Th.}$	$v = 101,4 \text{ Th.}$	$= 14 \times 7,24. (\S 111).$
47. Phenol	$= \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_1^1$	$m = 74$; $S = 108^\circ \text{ P.P.}$	$v = 102,3 \text{ P.P.}$	$= 15 \times 6,83. (\S 34).$
		$m = 94$; $S = 188,6^\circ \text{ K.}$	$v = 103,0 \text{ K.}$	$= 15 \times 6,87. (\S 58).$
			$v = 106,9 \text{ R.}$	$= 15 \times 7,13.$
48. Valerylen	$= \text{C}_6\text{H}_8^8$	$m = 68$; $S = 41^\circ \text{ Buff.}$	$v = 103,9 \text{ Buff.}$	$= 15 \times 6,93. (\S 49).$
49. Äthyläther	$= \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_1^1$	$m = 74$; $S = 34,9^\circ \text{ K.}$	$v = 106,2 \text{ K.}$	$= 15 \times 7,08. (\S 39).$
		$S = 35,7^\circ \text{ P.}$	$v = 106,5 \text{ P.}$	$= 15 \times 7,11.$
50. Anilin	$= \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_1^1$	$m = 93$; $S = 185,7^\circ \text{ K.}$	$v = 106,6 \text{ K.}$	$= 15 \times 7,11. (\S 75).$
		$S = 183,7^\circ \text{ Th.}$	$v = 106,6 \text{ Th.}$	$= 15 + 7,11.$
			$v = 109,1 \text{ R.}$	$= 15 \times 7,27.$
51. Isobuttersäure	$= \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^3$	$m = 88$; $S = 157^\circ \text{ K.}$	$v = 106,7 \text{ K.}$	$= 15 \times 7,11. (\S 35).$
		$S = 155,5^\circ \text{ P.P.}$	$v = 106,5 \text{ P.P.}$	$= 15 \times 7,10.$
52. Ameisens. Propyl	$= \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^3$	$m = 88$; $S = 82,7^\circ \text{ P.P.}$	$v = 106,9 \text{ P.P.}$	$= 15 \times 7,13. (\S 36).$
53. Essigsäures Äthyl	$= \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^3$	$m = 88$; $S = 74,3^\circ \text{ K.}$	$v = 107,4 \text{ K.}$	$= 15 \times 7,16. (\S 36).$
		$S = 73,8^\circ \text{ P.}$	$v = 107,7 \text{ P.}$	$= 15 \times 7,18.$
			$v = 107,0 \text{ Schifl.}$	$= 15 \times 7,13.$
54. Normalbuttersäure	$= \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^3$	$m = 88$; $S = 163,4^\circ \text{ P.}$	$v = 108,0 \text{ P.}$	$= 15 \times 7,19. (\S 35).$
55. Jodpropyl	$= \text{C}_3\text{H}_7\text{J}_1^5$	$m = 170$; $S = 104,5^\circ \text{ P.P.}$	$v = 107,9 \text{ P.P.}$	$= 15 \times 7,19. (\S 102).$

56. Jodisopropyl	$= C_3^2H_7^2J_1^5$	$m = 170$	$S = 93^\circ$ Bufl.	$v = 106,8$ Bufl.	$= 15 \times 7,25$. (§ 102).
57. Essigsäureanhydrid	$= C_4^4H_6^4O_3^5$	$m = 102$	$S = 137,9$ K.	$v = 109,9$ K.	$= 15 \times 7,33$. (§ 43).
58. Gew. Amylen	$= C_5^2H_{10}^{10}$	$m = 70$	$S = 31^\circ$ Bufl.	$v = 111,4$ Bufl.	$= 16 \times 6,96$. (§ 49).
				$v = 110,8$ R.	$= 16 \times 6,98$.
59. Picolin	$= C_6^2H_7^2N_1^1$	$m = 93$	$S = 133,5$ Th.	$v = 111,7$ Th.	$= 16 \times 6,98$. (§ 80).
			$S = 134^\circ$ R.	$v = 113,4$ R.	$= 16 \times 7,09$.
60. Chlorisobutyl	$= C_4^4H_9^4Cl_1^3$	$m = 92,5$	$S = 69^\circ$ P.P.	$v = 113,4$ P.P.	$= 16 \times 7,09$. (§ 112).
				$v = 114,3$ R.	$= 16 \times 7,14$.
61. Allylsenföhl	$= C_4^2H_5^2N_1^2S_1^4$	$m = 99$	$S = 152,0^\circ$ K.	$v = 114,5$ K.	$= 16 \times 7,16$. (§ 98).
				$v = 113,3$ Schiff.	$= 16 \times 7,08$.
62. Oxalsaures Methyl	$= C_4^4H_6^4O_4^6$	$m = 118$	$S = 162^\circ$ Dum.u.P.	$v = 115,0$ K.	$= 16 \times 7,19$. (§ 41).
63. Bittermandelöl	$= C_7^2H_8^2O_1^2$	$m = 106$	$S = 179,4^\circ$ K.	$v = 118,5$ K.	$= 17 \times 6,98$. (§ 58).
64. Isoamylaldehyd	$= C_5^2H_{10}^{10}O_1^3$	$m = 86$	$S = 93,6^\circ$ K.	$v = 118,6$ K.	$= 17 \times 6,98$. (§ 37).
			$S = 92,5$ P.P.	$v = 118,7$ P.P.	$= 17 \times 6,98$.
65. Toluol	$= C_7^2H_8^2$	$m = 92$	$S = 109,2^\circ$ Schiff.	$v = 118,2$ Schiff.	$= 17 \times 6,95$. (§ 59).
				$v = 120,5$ R.	$= 17 \times 7,09$.
66. Schwefeläthyl	$= C_4^4H_{10}^{10}S_1^3$	$m = 90$	$S = 91,0^\circ$ P.	$v = 121,5$ P.	$= 17 \times 7,18$. (§ 95).
67. Cyanphenyl	$= C_6^2H_5^2Cy_1^4$	$m = 103$	$S = 191,7^\circ$ K.	$v = 121,7$ K.	$= 17 \times 7,16$. (§ 86).
68. Bromisobutyl	$= C_4^4H_9^4Br_1^4$	$m = 137$	$S = 90,5^\circ$ P.P.	$v = 122,9$ P.P.	$= 17 \times 7,23$. (§ 107).
69. Nitrobenzol	$= C_6^2H_5^2N_1^4O_3^3$	$m = 123$	$S = 220,8^\circ$ K.	$v = 121,5$ R.	$= 17 \times 7,05$. (§ 89).
				$v = 125,3$ K.	$= 17 \times 7,37$.
70. Benzalkohol	$= C_7^2H_9^2O_1^1$	$m = 108$	$S = 206,8^\circ$ K.	$v = 122,8$ K.	$= 18 \times 6,82$. (§ 58).
71. Isoamylalkohol	$= C_5^2H_{12}^{12}O_1^4$	$m = 88$	$S = 132,1^\circ$ K.	$v = 123,5$ K.	$= 18 \times 6,86$. (§ 34).
			$S = 132,1^\circ$ P.	$v = 122,8$ P.	$= 18 \times 6,82$.
72. Benzoesäure	$= C_7^2H_6^2O_3^3$	$m = 122$	$S = 249,9^\circ$ K.	$v = 126,5$ K.	$= 18 \times 7,03$. (§ 58).
73. Diallyl	$= C_6^2H_{10}^{10}$	$m = 82$	$S = 58,5^\circ$ Bufl.	$v = 126,9$ Bufl.	$= 18 \times 7,05$. (§ 53).
74. Isobutters. Methyl	$= C_5^2H_{10}^{10}O_2^3$	$m = 102$	$S = 95,9^\circ$ K.	$v = 127,1$ K.	$= 18 \times 7,06$. (§ 36).
			$S = 93^\circ$ P.P.	$v = 128,3$ P.P.	$= 18 \times 7,18$.
75. Propions. Aethyl	$= C_5^2H_{10}^{10}O_2^3$	$m = 102$	$S = 97,2^\circ$ K.	$v = 126,7$ K.	$= 18 \times 7,04$. (§ 36).
			$S = 100^\circ$ P.P.	$v = 128,6$ P.P.	$= 18 \times 7,14$. (§ 36).

76. Essigsäures Propyl	$= \text{C}_5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_3$	$m=102$	$S=103^\circ \text{ P.P.}$	$v=129,5 \text{ P.P.}$	$= 18 \times 7,19. (\S 36).$
77. Ameisens. Isobutyl	$= \text{C}_5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_3$	$m=102$	$S=98,5^\circ \text{ P.P.}$	$v=130,9 \text{ P.P.}$	$= 18 \times 7,29. (\S 36).$
78. Jodisobutyl	$= \text{C}_4\text{H}_9\text{J}^{15}$	$m=184$	$S=122,5^\circ \text{ P.P.}$	$v=129,2 \text{ P.P.}$	$= 18 \times 7,18. (\S 102).$
79. Orthotoluidin	$= \text{C}_7\text{H}_9\text{N}^{11}$	$m=107$	$S=197^\circ \text{ R.}$	$v=128,9 \text{ R.}$	$= 18 \times 7,16. (\S 77).$
80. Isovaleriansäure	$= \text{C}_5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_3$	$m=102$	$S=176,3 \text{ K.}$	$v=130,4 \text{ K.}$	$= 18 \times 7,24. (\S 35).$
81. Butylchlorid	$= \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2^6$	$m=127$	$S=178^\circ \text{ P.P.}$	$v=130,6 \text{ P.P.}$	$= 18 \times 7,26.$
82. Chlorisoamyl	$= \text{C}_5\text{H}_{11}^{11}\text{Cl}_1^3$	$m=106,5$	$S=122,8^\circ \text{ K.}$	$v=133,6 \text{ K.}$	$= 18 \times 7,42. (\S 111).$
				ber. $v=129,5.$	$= 18 \times 7,20.$
83. Lutidin	$= \text{C}_7\text{H}_9\text{N}^{11}$	$m=107$	$S=154^\circ.$	$v=135,4 \text{ P.}$	$= 19 \times 7,13. (\S 112).$
84. Kohlensäures Aethyl	$= \text{C}_5\text{H}_{10}^{10}\text{O}_3^4$	$m=118$	$S=126,2^\circ \text{ K.}$	$v=136,9 \text{ K.}$	$= 19 \times 7,21.$
85. Propylisopropyl	$= \text{C}_6\text{H}_{14}^{14}$	$m=86$	$S=60,8^\circ \text{ R.}$	$v=136,5 \text{ R.}$	$= 19 \times 7,18.$
86. Isoamylmercaptan	$= \text{C}_5\text{H}_{12}^{12}\text{S}_1^3$	$m=104$	$S=120,1^\circ \text{ K.}$	$v=135,1 \text{ R.}$	$= 19 \times 7,11. (\S 80).$
87. Aethylbenzol	$= \text{C}_9\text{H}_{10}^{10}$	$m=106$	$S=136,3^\circ \text{ Schiff.}$	$v=138,8 \text{ K.}$	$= 19 \times 7,31. (\S 40).$
			unrein $v=140,5 \text{ Schiff.}$	$v=138,7 \text{ R.}$	$= 20 \times 6,94. (\S 38).$
88. Bromisoamyl	$= \text{C}_5\text{H}_{11}^{11}\text{Br}_1^4$	$m=151$	$S=118,6^\circ \text{ P.}$	$v=140,1 \text{ K.}$	$= 20 \times 7,00. (\S 96).$
				$v=140,5 \text{ Schiff.}$	$= 20 \times 7,03. (\S 59).$
				$v=149,2 \text{ P.}$	$= 20 \times 7,46. (\S 107).$
				$v=149,1 \text{ Schiff.}$	$= 20 \times 7,45.$
				$v=143,8 \text{ R.}$	$= 20 \times 7,19.$
89. Naphthalin	$= \text{C}_{10}\text{H}_8^8$	$m=128$	$S=217,1^\circ \text{ K.}$	$v=149,0 \text{ K.}$	$= 21 \times 7,10. (\S 68).$
90. Essigsäures Isobutyl	$= \text{C}_6\text{H}_{12}^{12}\text{O}_3^3$	$m=116$	$S=116,5^\circ \text{ P.P.}$	$v=149,1 \text{ P.P.}$	$= 21 \times 7,10. (\S 36).$
91. Isovalerians Methyl	$= \dots$	$m=116$	$S=116,2^\circ \text{ K.}$	$v=149,6 \text{ K.}$	$= 21 \times 7,12. (\S 36).$
			$S=117,5^\circ \text{ P.P.}$	$v=149,8 \text{ P.P.}$	$= 21 \times 7,13.$
92. Isobutters. Aethyl	$= \dots$	$m=121$	$S=114,8^\circ \text{ K.}$	$v=149,7 \text{ K.}$	$= 21 \times 7,12. (\S 36).$
			$S=113^\circ \text{ P.P.}$	$v=151,9 \text{ P.P.}$	$= 21 \times 7,23.$
93. Propions. Propyl	$= \dots$	$m=124$	$S=124,8^\circ \text{ P.P.}$	$v=152,0 \text{ P.P.}$	$= 21 \times 7,24. (\S 36).$
94. Normalbutters. Aethyl	$= \dots$	$m=119$	$S=119,6^\circ \text{ P.}$	$v=150,8 \text{ P.P.}$	$= 21 \times 7,18. (\S 36).$
95. Benzoesä. Methyl	$= \text{C}_7\text{H}_7^{10}\text{O}_2^3$	$m=136$	$S=109,3^\circ \text{ K.}$	$v=152,0 \text{ K.}$	$= 21 \times 7,24. (\S 58).$
96. Trimethylcyanidin	$= \text{C}_7\text{H}_7^{10}\text{N}_3^1$	$m=121$	$S=100^\circ.$	$v=152,4 \text{ R.}$	$= 21 \times 7,20. (\S 78).$

97. Jodisoamyl	$= C_5^2H_{11}^{11}J_1^6$	$m = 198$; $S = 148,4^\circ K.$	ber.	$v = 152,5$.	$= 21 \times 7,26. (\$ 102).$
98. Saur. salicyls. Methyl	$= C_8^{10}H_8^{10}O_3^4$	$m = 152$; $S = 223,7^\circ K.$		$v = 158,8 K.$	$= 21 \times 7,56.$
99. Collidin	$= C_8^{10}H_{11}^{11}N_1^1$	$m = 121$; $S = 173^\circ R.$		$v = 157,0 K.$	$= 22 \times 7,14. (\$ 63).$
100. Aethylisoamyl	$= C_7^7H_{16}^{16}$	$m = 100$; $S = 90,3^\circ Th.$		$v = 157,9 R.$	$= 22 \times 7,18. (\$ 80).$
		$S = 91^\circ R.$		$v = 162,3 Th.$	$= 23 \times 7,05. (\$ 38).$
101. Heptan	$= C_7^7H_{16}^{16}$	$m = 100$; $S = 98,4^\circ Th.$		$v = 165,0 R.$	$= 23 \times 7,17.$
102. Isobutters. Propyl	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	$m = 130$; $S = 135,0^\circ P.P.$		$v = 162,9 Th.$	$= 23 \times 7,08. (\$ 38).$
103. Isovalerians. Aethyl	$= \dots$	$S = 135,5^\circ P.P.$		$v = 174,4 P.P.$	$= 24 \times 7,27. (\$ 36).$
104. Propions. Isobutyl	$= \dots$	$S = 135,7 P.P.$		$v = 174,7 P.P.$	$= 24 \times 7,28. (\$ 36).$
105. Benzoes. Aethyl	$= C_9^{11}H_{16}^{16}O_3^3$	$m = 150$; $S = 213,4^\circ K.$		$v = 175,0 P.P.$	$= 24 \times 7,29. (\$ 36).$
106. Essigsäures Isoamyl	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	$m = 130$; $S = 138,5^\circ K.$		$v = 175,1 K.$	$= 24 \times 7,30. (\$ 58).$
107. Cymol	$= C_{10}^{12}H_{14}^{14}$	$m = 134$; $S = 178,1^\circ K.$		$v = 175,4 K.$	$= 24 \times 7,31. (\$ 36).$
108. Diisobutyl	$= C_8^8H_{18}^{18}$	$m = 114$; $S = 109,0 K.$		$v = 184,3 K.$	$= 26 \times 7,09. (\$ 58).$
		$S = 108,5^\circ Th.$		$v = 184,8 K.$	$= 26 \times 7,10. (\$ 38).$
109. Octan	$= C_8^8H_{18}^{18}$	$m = 114$; $S = 125,5^\circ Th.$		$v = 185,5 Th.$	$= 26 \times 7,13.$
110. Cuminol	$= C_{10}^{12}H_{12}^{12}O_1^2$	$m = 148$; $S = 237,0^\circ K.$		$v = 186,9 Th.$	$= 26 \times 7,19. (\$ 38).$
111. Methylhexylcarbinol	$= C_8^8H_{18}^{18}O_1^1$	$m = 130$; $S = 148$		$v = 189,4 K.$	$= 26 \times 7,28. (\$ 60).$
112. Isovalerians. Propyl	$= C_8^8H_{16}^{16}O_2^3$	$m = 144$; $S = 157^\circ P.P.$		$v = 197,3 R.$	$= 27 \times 7,31. (\$ 34).$
113. Isobutters. Isobutyl	$= \dots$	$S = 149,5 P.P.$		$v = 198,6 P.P.$	$= 27 \times 7,36. (\$ 36).$
114. Diphenylamin	$= C_{12}^{16}H_{11}^{11}N_1^1$	$m = 169$; $S = 203,8 R.$		$v = 199,9 P.P.$	$= 27 \times 7,40. (\$ 36).$
115. Bernsteins. Aethyl	$= C_8^8H_{14}^{14}O_1^6$	$m = 174$; $S = 217,7^\circ K.$		$v = 208,8 R.$	$= 28 \times 7,28. (\$ 79).$
116. Zimmtsaures Aethyl	$= C_{11}^{14}H_{12}^{12}O_1^3$	$m = 176$; $S = 266,6 K.$		$v = 209,2 K.$	$= 28 \times 7,47. (\$ 41).$
117. Isovalerians. Isobutyl	$= C_9^9H_{18}^{18}O_2^3$	$m = 158$; $S = 173,4^\circ P.P.$		$v = 212,9 K.$	$= 29 \times 7,34. (\$ 62).$
118. Isobutters. Isoamyl	$= \dots$	$S = 170,3^\circ P.P.$		$v = 217,8 P.P.$	$= 30 \times 7,36. (\$ 36).$
119. Isovalerians. Isoamyl	$= C_{10}^{10}H_{20}^{20}O_4^3$	$m = 172$; $S = 189,2^\circ K.$		$v = 221,7 P.P.$	$= 30 \times 7,39. (\$ 36).$
120. Benzoes Isoamyl	$= C_{12}^{14}H_{16}^{16}O_2^3$	$m = 192$; $S = 261,2 K.$		$v = 244,6 K.$	$= 33 \times 7,41. (\$ 36).$
				$v = 246,4 K.$	$= 33 \times 7,47. (\$ 55).$

Karlsruhe, im Mai 1882.

IX. Ueber die Phosphate des Thalliums und Lithiums; von C. Rammelsberg.

A. Thalliumphosphate.

Ausser einigen früheren Angaben von Crookes und Carstanjen besitzen wir über diese Salze zwei Abhandlungen von Lamy¹⁾, von denen die letzte durch Des Cloizeaux's krystallographische und optische Untersuchungen von besonderem Werth ist.

Lamy hat drei Thalliumphosphate beschrieben, nämlich: Trithalliumphosphat Tl_2PO_4 , Dithalliumphosphat HTl_2PO_4 , Monothalliumphosphat H_2TlPO_4 , allein er hat bei seinen Versuchen sich fast nur auf Wasserbestimmungen beschränkt, und es fordern manche Punkte seiner Arbeit zu einer Wiederholung derselben auf.

Die Analyse der Thalliumphosphate. — Die Fällung der Phosphorsäure durch essigsäures Blei, welche bei den Alkaliphosphaten gute Resultate liefert, ist beim Thallium nicht brauchbar, denn man erhält dadurch immer zu wenig Thallium, weil das phosphorsaure Blei thalliumhaltig niederfällt. Derselbe Fall tritt bei der Anwendung von Barytwasser ein.

Man hat vorgeschlagen, das Thallium durch Jodkalium zu fällen.²⁾ Diese Methode ist auch im allgemeinen zweckmässig, weil sie sehr einfach ist und die Bestimmung der Phosphorsäure im Filtrat keine Schwierigkeiten macht. Allein das Jodthallium geht theilweise durch das Filtrum, und weder Alkohol noch Ammoniak verhindern diesen Uebelstand.

Am besten ist es, die nöthigenfalls mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit, unbeschadet einer etwaigen Fällung, mit Ammoniumhydrosulfür zu digeriren, den Niederschlag unter Zusatz einiger Tropfen des Fällungsmittels auszuwaschen, ihn sammt dem Filtrum durch Salpetersäure zu oxydiren und die Lösung nach Hinzufügen von ein wenig

1) Lamy, Ann. de chim. et de phys. (4) **5**, p. 410 1865 u. **17**. 310. 1869.

2) Werther, Journ. für prakt. Chem. **93**. p. 393. 1864.

Schwefelsäure im Wasserbade einzudampfen, das Sulfat dann im bedeckten Platintiegel stärker zu erhitzen und zuletzt zum Glühen zu bringen.

Es scheint die Ansicht vieler Chemiker zu sein, dass das Thalliumsulfat sich zur Bestimmung des Metalls nicht eigene, weil es in der Hitze flüchtig sei. In der That hat Boussingault¹⁾ gefunden, dass sich das Salz in offenen Gefässen in der Weissglühhitze vollständig verflüchtigt, aber schon Carstanjen²⁾ führt an, dass es im bedeckten Tiegel bei einer Temperatur, bei welcher Chlornatrium sich verflüchtigt, unverändert schmelze, in offenen Gefässen über dem Gebläse aber schweflige Säure und Sesquioxyd bilde.

Für die analytische Bestimmung ist es im bedeckten Tiegel längere Zeit im dunklen Glühen zu erhalten und wiederholt zu wägen, wobei man zuletzt ein constantes Gewicht erhält.

Es wurden 3,792 scharf getrocknetes Thalliumsulfat mit Schwefelsäure erhitzt; das Salz wog nach wiederholtem Glühen 3,775. Es hatte also ein geringer Verlust stattgefunden, welcher 0,5 Procent der berechneten Thalliummenge beträgt.

Ferner wurden 3,146 Thalliumsulfat mit Ammonhydro-sulfür gefällt und schliesslich 3,16 Sulfat wieder erhalten. In diesem Versuche resultirten 0,4 Proc. Thallium zuviel.

In einigen Fällen wurde die Phosphorsäure, welche sonst immer in dem Filtrat vom Schwefelthallium durch Magnesia-mischung bestimmt wurde, aus der Lösung des Phosphats durch salpetersaures Silber und Zusatz von kohlsaurem Silber abgeschieden. Die Resultate waren befriedigend.

Ich werde zunächst meine eigenen Erfahrungen mittheilen und dieselben sodann mit den früheren Angaben vergleichen.

I. Tri-thalliumphosphat. Dieses Salz ist das schwerlöslichste, daher es als krystallinischer Niederschlag erhalten wird, wenn man z. B. die Lösungen von Thalliumsulfat und

1) Boussingault, *Compt. rend.* **64.** p. 1159. 1867.

2) Carstanjen, *Journ. für prakt. Chem.* **102.** p. 65 und 129. 1867.

von Dinatriumphosphat mit Ammoniak versetzt. Die von dem aus feinen seidenglänzenden Prismen bestehenden Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch eine Quantität Thallium in Form eines Thalliumammoniumphosphats.

Sättigt man Phosphorsäure mit kohlensaurem Thallium, sodass von diesem etwas ungelöst bleibt, so scheidet sich beim Erkalten eine bedeutende Menge des Salzes in feinen Krystallen ab, während die Flüssigkeit, welche jetzt sauer reagirt, ein minder basisches Salz enthält. Ueberhaupt ist das Trithalliumphosphat in den Lösungen der saureren Phosphate löslich und lässt sich aus ihnen wieder abscheiden.

Natürlich fällt es auch durch Uebersättigung eines solchen saureren Thalliumphosphats mit Ammoniak nieder, allein auch dann bleibt sehr viel Thallium in Form eines ammoniumhaltigen Salzes gelöst.

Erhitzt man eine Lösung von Phosphorsäure mit einem Ueberschuss des Salzes, so scheidet sich beim Erkalten eine gewisse Menge wieder ab. Es schmilzt in der Glühhitze zu einer klaren Flüssigkeit, welche weiss und krystallinisch erstarrt.

Ich lasse einige Analysen des Salzes folgen:

	1	2	3	4	5
Thallium	87,64	86,59	88,5	86,83	87,09
Phosphor	4,53	4,55	4,8	4,22	

Die Verbindung Tl_3PO_4 enthält:

3 At. Thallium	=	612	=	86,56
1 „ Phosphor	=	31	=	4,39
4 „ Sauerstoff	=	64	=	9,05
		707		100,00

Weder Lamy noch ein anderer Untersucher hat das Salz analysirt. Was von seiner Bildung und seinen Eigenschaften von Jenem, von Crookes und Carstanjen angegeben wird, stimmt mit meinen Erfahrungen überein. Offenbar ist es wasserfrei, allein die lockere Natur seiner feinen Krystalle ist der Grund, dass es lufttrocken öfters ziemlich viel hygroskopisches Wasser enthält, und zwar mitunter mehr als ein Procent.

II. Monothalliumphosphat. — Dieses lösliche Salz krystallisirt, wenn man Phosphorsäure mit kohlensaurem Thallium nicht ganz sättigt, oder wenn man das vorige in freier überschüssiger Phosphorsäure auflöst.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	Mittel
Thallium	67,36	68,55	—	65,87	67,26
Phosphor	10,38	10,30	10,22	10,58	10,37
Wasser	6,21	5,99	6,47	6,17	6,21

während die Formel H_2TIPO_4 erfordert:

1 At. Thallium	= 204 = 67,77
1 „ Phosphor	= 31 = 10,30
2 „ Wasserstoff	= 2 = 6,00 Wasser.
4 At. Sauerstoff	= 64
	<hr/> 301

Erst von 200° ab entweicht Wasser, jedoch erfordert die vollständige Entfernung desselben eine höhere Temperatur. Der im Glühen geschmolzene Rückstand ist ein farbloses Glas von löslichem Metaphosphat. Hat man es aber in gelinder Hitze geschmolzen, so ist die entstandene Modification meist undurchsichtig und in Wasser schwer- oder unlöslich.

Es ist Lamy's Phosphate acide, denn, wenn auch Thallium und Phosphor von ihm nicht bestimmt wurden, hat er doch 5,84 bis 5,94 Proc. Wasser erhalten. Nach ihm verwandelt es sich bei 240° in ein amorphes, zähes, saures Pyrophosphat, welches beim Glühen unlösliches Metaphosphat hinterlässt.

Des Cloizeaux untersuchte die Form und das optische Verhalten der zwei- und eingliedrigen Krystalle. Ich habe stets nur äusserst dünne Prismen, tafelförmig nach einer Fläche erhalten, welche sich nicht messen liessen. Bildeten sich grössere Krystalle in einer sauren Mutterlauge, so waren es gekrümmte und mit einem einspringenden Winkel versehene, nicht messbare Zwillinge.¹⁾

III. Verbindung von Mono- und Dithalliumphosphat. — Erhitzt man Trithalliumphosphat im Ueberschuss mit Phosphorsäurelösung, so scheidet sich aus der Flüssigkeit zunächst eine gewisse Menge TI_3PO_4 ab (siehe

1) Später erhielt ich messbare Krystalle mit den von Des Cloizeaux angegebenen Flächen und Winkeln.

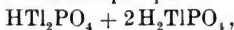
oben). Bei ziemlich starker Concentration gibt sie dann kleine durchsichtige prismatische Krystalle.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Phosphorsäure mit Thalliumcarbonat vollkommen gesättigt wird. Auch hier besteht des erste Anschuss aus Ti_3PO_4 .

Das Salz ist nicht Dithalliumphosphat, HTl_2PO_4 , wie man glauben dürfte. Zahlreiche Analysen mit den rohen sowohl wie mit den umkrystallisirten Proben in successiven Anschüssen haben wohl übereinstimmende Resultate gegeben, wie folgende Zahlen darthun.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Thallium	72,50	71,90	72,39	73,24	72,42	73,35	73,37	73,99	73,75
Phosphor	8,33	9,27	7,77	8,17	8,39	8,55	8,29	8,40	8,31
Wasser	—	—	4,50	4,19	4,13	—	—	—	4,03

Die Atome von P und Tl sind = 3:4, das Ganze ist eine Verbindung von einem Molecül Dithalliumphosphat und zwei Molecülen Monothalliumphosphat:

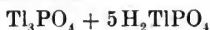


welche liefern muss:

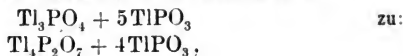
4 At. Thallium	=	816 = 72,88
3 „ Phosphor	=	93 = 8,41
5 „ Wasserstoff	=	5 = 4,07 Wasser
12 „ Sauerstoff	=	192
		<hr/> 1106

Dieses Salz verliert bei 200° kaum etwas am Gewicht, schmilzt aber dabei und hinterlässt Pyro- und Metaphosphat.

Die Formel kann auch:



geschrieben werden. Allein ich ziehe die obige einfachere vor, welche zwei nächstliegende Sättigungsstufen voraussetzt. Der Glührückstand bestände dann aus Phosphat und Metaphosphat, obwohl wahrscheinlich beim Glühen sich:



umsetzen werden.

Lamy will auf demselben Wege, d. h. durch Sättigen von Phosphorsäure mit Thalliumcarbonat, Dithalliumphosphat, HTl_2PO_4 , welches er Phosphate neutre nennt, erhalten haben, und zwar sowohl wasserfreies als auch wasserhaltiges.

Er gibt an, das wasserfreie HTl_2PO_4 krystallisire aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung, und bemerkt, es löse sich nur in der Mutterlauge, nicht aber in Wasser; es hinterlasse beim Kochen mit Wasser Tl_3PO_4 , weil er vermuthet, $2\text{HTl}_2\text{PO}_4$ zersetze sich in Tl_3PO_4 und H_2TlPO_4 . In der zweiten Abhandlung ist dieses Phosphate anhydre gar nicht erwähnt.

In der That hat Lamy das Salz HTl_2PO_4 gar nicht erhalten, sondern was er als solches beschreibt, war Tl_3PO_4 , welches man unter den gegebenen Umständen stets erhält, und dessen Eigenschaften mit den angeführten übereinstimmen. Indem Lamy eine Analyse für unnöthig hielt, beschränkte er sich darauf, den Glühverlust zu bestimmen. Er fand 1,6—1,7 Procent, und da ein Salz HTl_2PO_4 1,88 Procent geben würde, nahm er unbedenklich an, es sei ein solches. Allein Tl_3PO_4 kann bei seiner äusserst lockeren Beschaffenheit lufttrocken selbst 1—2 Proc. hygroskopisches Wasser enthalten, wie ich mehrfach gefunden habe.

Was Lamy sonst von den Eigenschaften des Salzes anführt, dass es schwer schmelzbar sei, eine opake Masse gebe u. s. w., passt vollkommen auf das Trithalliumphosphat.

Aber ebensowenig existirt Lamy's Phosphate neutre hydraté, welches aus der syrupdicken Mutterlauge des Ph. anhydre krystalliren soll. Dies ist das beschriebene Doppelphosphat. Weil der französische Chemiker 3,5 bis 3,6 Proc. Wasser erhielt, gab er ihm die Formel $2\text{HTl}_2\text{PO}_4 + \text{aq}$, welche 3,5 Proc. verlangt. Hätte Lamy das Salz analysirt, so würde er seinen Irrthum bemerkt haben, da er gegen 82,43 Thallium 6,26 Phosphor hätte finden müssen, während das Salz auf dieselbe Menge Thallium 9,40 Proc. Phosphor enthält.

Glücklicherweise lässt sich jeder Zweifel beseitigen, weil die Krystalle, welche Des Cloizeaux als Lamy's Phosphate neutre gemessen hat, mit denen des Doppelsalzes identisch sind.

Die Krystalle sind zweigliedrige Combinationen von:

$$\begin{array}{ll} p = a:b:\infty c, & q_3 = b: 3c:\infty a \\ {}^2p = 2a:b:\infty c, & q_1 = b: 4c:\infty a \\ q = b:c:\infty a, & b = b:\infty a:\infty c \end{array}$$

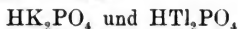
	Berechnet	Beobachtet	
		Rg.	D. Cl.
$p : p = 133^{\circ} 36'$		$133^{\circ} 30'$	— —
$b = — —$		$*113 12$	— —
${}^2p : {}^2p = 98 48$		— —	— —
$b = 130 36$		$130 40$	$130^{\circ} 1'$
$p = 162 36$		$162 40$	— —
$q : q = — —$		$*141 40$	— —
$b = 109 10$		$108 55$	$109 26$
$q_3 : q_3 = 87 36$		— —	— —
$b = 136 12$		— —	$137 2$
$q_4 : q_4 = 71 26$		— —	— —
$b = 144 17$		— —	$144 1$

Des Cloizeaux beobachtete q_3 und q_4 , während ich p fand. Aus den Fundamentalwinkeln berechnet sich:

$$a : b : c = 0,4286 : 1 : 0,3476.$$

Die Krystalle sind prismatisch nach der Horizontalzone und zugleich tafelartig nach b .

Beim Lösen des Salzes in Wasser scheidet sich immer eine kleine Menge Tl_3PO_4 ab, offenbar eine Folge davon, dass HTl_2PO_4 sich leicht in Mono- und Trithalliumphosphat zerlegt. Ein gleiches Verhalten scheint beim phosphorsauren Kali stattzufinden, und dies ist ohne Zweifel der Grund, weshalb sich die Salze:



nicht darstellen lassen.

IV. Isomorphe Mischungen von Thallium- und Ammoniumphosphat. — Solcher Mischungen gibt es zweierlei:

A. Von den Monophosphaten H_2RPO_4 , viergliedrig wie H_2AmPO_4 krystallisirend.

B. Von den Diphosphaten, HR_2PO_4 , zwei- und eingliedrig wie HAm_2PO_4 krystallisirend. In diesen Mischungen existirt das HTl_2PO_4 allerdings.

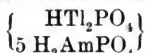
A. Setzt man zur Lösung von Thalliumphosphat (H_2TlPO_4) Ammoniak, so fällt Trithalliumphosphat Tl_3PO_4 nieder, und das Filtrat liefert bei starker Concentration viergliedrige Krystalle, welche Ammonium und Thallium enthalten.

2,33 gr wurden in Lösung mit HNaO längere Zeit im Sieden erhalten; das Ammoniak, in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, gab 0,85 AmCl . Aus der Flüssigkeit wurde das Thallium durch HAmS gefällt = 0,417 Tl_2SO_4 . Das Filtrat vom Tl_2S , mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, filtrirt und mit Ammoniak und Magnesiamischung gefällt, lieferte 2,034 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Das Atomverhältniss $\text{R}:\text{P}$ ist = 1:1, das von Tl und Am = 1:10. Das Ganze ist demnach: H_2RPO_4 .

	Gefunden	Berechnet
Ammonium	12,28	12,40
Thallium	14,50	14,06
Phosphor	24,38	23,50.

Die Krystalle haben die Form von H_2AmPO_4 , d. h. dieselbe Form, welche ich vor längerer Zeit¹⁾ an einem auf gleiche Art erhaltenen Salze fand, zu dessen Darstellung ein nach Lamys Angaben bereitetes Phosphat diente, welches, wie wir jetzt wissen, das oben beschriebene Doppelphosphat gewesen ist. Auf Grund zweier Analysen hatte ich damals die Formel:



angenommen und fand darin eine Stütze für die Ansicht, dass HR_2PO_4 und H_2RPO_4 unter Umständen isomorph seien.

Wenn man die erwähnten Analysen so zu deuten versucht, dass auch sie einer Mischung



entsprechen, in welcher $\text{Tl}:\text{Am} = 1:2$ wäre, so gibt:

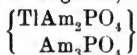
	die Rechnung	der Versuch
Ammonium . .	6,88	7,95 8,24
Thallium . .	38,42	38,76 38,93
Phosphor . .	17,51	16,75 16,74

während meine ursprüngliche Formel Am 8,34, Tl 37,81, P 17,24 fordert. Es muss also vorläufig HTl_2PO_4 in diesem Salze angenommen werden.

Auch Lamy hat auf gleiche Art eine solche isomorphe Mischung dargestellt, deren viergliedrige Form genau die-

1) Rammelsberg, Ber. d. chem. Ges. 3. p. 26. 1876.

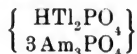
selbe ist, welche ich gefunden habe, und die dem H_2AmPO_4 zukommt. Aus zwei unvollständigen Analysen, welche nur den Gehalt an Tl und P angeben, hat er die Formel:



hergeleitet, insofern:

	die Rechnung	die Versuche
Thallium . . .	42,15	42,53 42,58
Ammonium . . .	18,60	
Phosphor . . .	12,81	13,32 13,10

ergeben. Die Versuchszahlen können aber, wie ich schon früher bemerkte¹⁾, auch auf:



bezogen werden = Tl 42,90, P 13,04. Allein es lässt sich keinerlei Mischung H_2RPO_4 , wie aus meinen Analysen, aus denen von Lamy herleiten, in welchen Tl:P = 2:1 wäre. Man darf daher wohl Zweifel an jene Resultate hegen.

B. Ferner giebt es isomorphe Mischungen von Thallium- und Ammoniumphosphat, welche die Zusammensetzung:

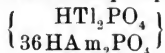


und die Krystallform von HAm_2PO_4 haben.

Löst man Tl_3PO_4 in Phosphorsäure auf und setzt einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so erhält man nach starker Concentration durchsichtige Krystalle, von welchen zwei sich folgende Anschüsse näher untersucht wurden, wobei das Ammonium nach dem Kochen der Lösung mit NaOH in Form von NH_4Cl oder von Platin bestimmt ist.

	I.		II.	
	a	b	a	b
Thallium	7,10	—	—	7,11
Ammonium	24,61	23,32	—	—
Phosphor	22,63	23,15	22,54	22,41.

Diese Zahlen lassen erkennen, dass das Ganze, vorwiegend aus dem Ammoniumphosphat bestehend, einer Mischung:



entspricht, welche enthalten würde:

1) Rammelsberg, a. a. O.

Thallium	7,74
Ammonium	24,64
Phosphor	21,83

Die Krystalle des reinen Ammoniumsalses sind zwei- und eingliedrig und zeigen die Flächen:

$$\begin{aligned}
 t &= 3a : b : c, & r'_3 &= 3a' : c : \infty b \\
 t' &= 3a' : b : c, & c &= c : \infty a : \infty b \\
 \frac{3}{2}p &= 3a : 2b : \infty c, & a &= a : \infty b : \infty c
 \end{aligned}$$

Die isomorphe Mischung erscheint fast. stets in Zwillingen, welche die Fläche a , die meist als Tafelfläche vorherrscht, gemein haben, sodass die t am einen, die t' am anderen Ende scheinbar ein Rhombenoctaëder bilden. Ihre Flächen erlauben keine genauen Messungen, doch zeigen die erhaltenen Werthe die Uebereinstimmung:

	HA _m PO ₄	H(Am, Tl) ₂ PO ₄
	Berechnet	Beobachtet
$\frac{3}{2}p : \frac{3}{2}p \ a : b$	$= 113^\circ \ 30'$	$113^\circ \ 20'$
$\frac{3}{2}p : a$	$= 123 \ 20$	$123 \ 30$
$a : c$	$= 92^\circ \ 1'$	91 ungef.
$a : \frac{r'}{3}$	$= 109 \ 44$	111 „
$a : t$	$= 105 \ 23$	$104 \ 45$
$a : t'$	$= 102 \ 57$	$102 \ 10$

und an den Zwillingen

$\frac{3}{2}p : \frac{3}{2}p$	$= 113 \ 30$	$113 \ 30$
$t : t'$	$= 149 \ 14$	$149 \ 14$
$t' : t'$	$= 154 \ 6$	$153 - 155^\circ$

Werden solche isomorphe Mischungen umkrystallisirt, so erhält man wiederum die Form des HA_mPO₄, jedoch sind die ersten Anschüsse (*A*) sehr arm, die späteren (*B*) viel reicher an Thallium, wie die beiden folgenden Analysen darthun:

	<i>A</i>	<i>B</i>
Thallium	2,63	20,13
Ammonium	26,03	16,72
Phosphor	23,66	28,63
Hier ist —	Tl : Am	
<i>A</i> =	1 : 111	
<i>B</i> =	1 : 9	

was für *B* die Zahlen:

Am 16,18, Tl 20,38, P 30,97

bedingt.

Phosphate von Thalliums sesquioxyd. — Ueber diese Verbindungen besitzen wir, wie es scheint, bloß die Angaben von Willm.¹⁾

Derselbe erhielt aus salpetersaurem Thalliums sesquioxyd und Phosphorsäure einen weissen Niederschlag von normalem Phosphat:

$$\text{Tl}_2\text{P}_2\text{O}_8 + 4 \text{ aq}$$

	Berechnet	Gefunden
Thallium	60,89	60,20
Phosphor	9,25	9,12

Aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung fällt durch Ammoniak nach Willm ein grüner Körper:

$$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{O}_{11} + 5 \text{H}_2\text{O} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Tl}_2\text{P}_2\text{O}_8 \\ \text{Tl}_2\text{H}_6\text{O}_6 \end{array} \right\} + 2 \text{ aq}$$

	Berechnet	Gefunden
Thallium	71,33	72,03
Phosphor	5,42	5,32

Durch einen Ueberschuss von Ammoniak wird er braun.

Das weisse Phosphat wird durch Kochen mit Wasser gelb.

Diesen Angaben von Willm füge ich die eigenen, freilich unvollständigen Erfahrungen über diese Salze hinzu.

Setzt man zu einer Lösung von Thalliums sesquioxydsulfat gewöhnliches phosphorsaures Natron, so entsteht in der stark sauren Flüssigkeit ein weisser Niederschlag, welcher bei kaltem Auswaschen seine Farbe behält, beim Trocknen im Wasserbade schwach gelblich, beim Kochen mit Wasser aber dunkelbraun wird. Trotz seiner Farbe ist jedoch dieser Körper ein basisches Salz:

$$\text{Tl}_8\text{P}_6\text{O}_{27} + 13 \text{H}_2\text{O} = \left\{ \begin{array}{c} 3 \text{Tl}_2\text{P}_2\text{O}_8 \\ \text{Tl}_2\text{H}_6\text{O}_6 \end{array} \right\} + 10 \text{ aq}$$

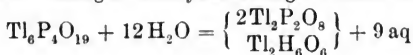
	Berechnet	Gefunden
Thallium	65,70	65,78
Phosphor	7,49	7,64

Fügt man zu überschüssigem, gewöhnlichem Natronphosphat eine Lösung von Kaliumdithalliumchlorid, so entsteht ein

1) Willm, Ann. de chim. et de phys. (4) 5. p. 72. 1870.

gelber Niederschlag, der auf dem Filtrum sich bräunt, während das Filtrat, welches sauer reagirt und eine Quantität Thallium enthält, durch Ammoniak gelb gefärbt wird, was die Bildung eines löslichen Doppelphosphats vermuthen lässt.

Bleibt das Thalliumsalz im Ueberschuss, so behält der gelbe Niederschlag beim kalten Auswaschen und Trocknen seine Farbe. Einigen Analysen zufolge scheint er:



zu sein.

	Berechnet:	Gefunden:		
		a.	b.	c.
Thallium . . .	65,52	66,07	66,50	63,87
Phosphor . . .	6,64	5,66	5,70	5,46

Die Reinheit und Selbständigkeit dieser Niederschläge unterliegt aber gegründetem Zweifel.

Der gelbe Körper ist in Salpetersäure schwer, in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. Die saure salpetersaure Lösung gibt mit Silbersalz einen weissen Niederschlag, welcher beim Auswaschen gelblich wird. Durch Digestion mit Ammoniak wird aus ihm Thalliumsesquioxid abgeschieden, während im Filtrat Silber und Phosphorsäure enthalten sind. Einer approximativen Analyse zufolge stehen die Atome von P:Ag:Tl in dem Verhältniss 1:2:2.

B. Lithiumphosphate.

Seit ich im J. 1849 einige Versuche über diese Salze bekannt machte¹⁾, ist keine umfassendere Arbeit darüber erschienen, weshalb ich mir erlaube, später erhaltene Resultate hier zusammenzustellen.

Bei der Analyse der Salze wurde essigsaures Blei zur Fällung der Phosphorsäure benutzt, diese in Form von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, das Lithium aber als Sulfat bestimmt.

I. Trilithiumphosphat. — Bekanntlich fällt dieses fast unlösliche Salz aus Lithionlösungen durch Phosphorsäure unter Zusatz von Ammoniak nieder. Wendet man statt des letzteren Natron an, so ist der Niederschlag, we-

1) Rammelsberg, Pogg. Ann. 76. p. 261. 1849.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

nigstens nach meinen Erfahrungen, früheren wie späteren, immer mehr oder weniger natronhaltig. Dass das Salz sich beim Sättigen der Säure mit kohlensaurem Lithion bildet, ist selbstverständlich, es mag aber auch bemerkt werden, dass ein Gemisch von essigsäurem Lithion mit soviel Phosphorsäure, dass $2\text{Li}:\text{H}_3\text{PO}_4$ vorhanden sind, es gleichfalls liefert, und dass es, in Essigsäure gelöst, auch wenn freie Säure vorhanden ist, beim Eindampfen krystallinisch sich aussondert.

Es ist eine Eigenthümlichkeit dieses Salzes, dass es im lufttrocknen Zustande bald nur 1—2 Proc. hygroskopisches Wasser enthält, bald aber 3—4 Proc., welche einem Hydrat $4\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{aq}$ angehören. Im Folgenden sind einige Analysen zusammengestellt, die diesen Unterschied erkennen lassen.

	Li	P	a. $\text{H}_2\text{O} = \text{Li}$	P
1.	17,90	26,20	1,58 = 18,22	26,62
2.	17,50	26,45	1,93 = 17,84	26,96
3.	18,10	26,03	1,57 = 18,40	26,45
4.	17,56	26,65	1,50 = 17,80	27,00
	Li ₃ PO ₄ berechnet: 18,10			26,72
	Li	P	b.	
5.	16,77	26,38	3,55 = 17,40	27,38
6.	17,07	26,10	3,64 = 17,71	27,09
7.	17,51	25,76	3,91 = 18,14	26,70
8.	—	—	3,59 —	—
9.	—	25,89	3,80 —	26,91
	17,43	25,73	3,73 berechnet = $4\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{aq}$.	

Dieser Wassergehalt entweicht erst bei einer Temperatur von über 100° vollständig.

II. Monolithiumphosphat. — Dieses leichtlösliche Salz bleibt in der Flüssigkeit, wenn man kohlensaures Lithion mit etwas überschüssiger Phosphorsäure behandelt und den Niederschlag des vorigen abfiltrirt. Ferner krystallisirt es auch aus einer Mischung von essigsäurem Lithion und freier Phosphorsäure nach starkem Eindampfen. Endlich erhält man es in gleicher Art aus der Auflösung des vorigen in Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure. In diesem Fall ist der Theil Li_3PO_4 , der, im Ueberschuss angewendet, zurückbleibt, in seiner Zusammensetzung nicht geändert.

Ausser den in meiner früheren Abhandlung mitgetheilten Analysen mögen hier einige spätere stehen:

	Li	P	H ₂ O
1.	6,75	29,87	18,52
2.	7,23	29,04	19,03
3.	6,35	29,64	18,87
4.	6,63	29,45	18,35
5.	7,04	29,42	17,86
6.	6,82	29,25	18,39
7.	6,91	30,00	17,64
	6,73	29,80	17,30 berechnet für H ₂ LiPO ₄ .

Der Ueberschuss an Wasser rührt davon her, dass das Salz an der Luft Wasser anzieht.

Bei 200 bis 250° entweicht die Hälfte des Wassers, indem sich saures Pyrophosphat H₂Li₂P₂O₇ bildet. In stärkerer Hitze schmilzt es zu einem klar bleibenden Glase von Metaphosphat LiPO₃.

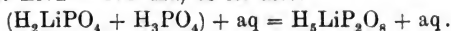
In Bezug auf seine Bildung ist noch zu bemerken, dass frisch gefälltes Trilithiumphosphat sich in wässriger Phosphorsäure auflöst. Kocht man sie mit einem Ueberschuss jenes Salzes, so bleibt dasselbe unverändert, während die saure Flüssigkeit (welche in einem Versuche Li:4,4P enthielt) bei genügender Concentration Krystalle des Monophosphats liefert.

III. Saures Lithionphosphat. — Wenn eine Lösung des vorigen, welche einen Ueberschuss von Phosphorsäure enthält, im Exsiccator bis zur Syrupdicke verdunstet, so bilden sich zuweilen grosse durchsichtige zerfliessliche Krystalle eines neuen Salzes, welches ein saures Phosphat ist.

Gefunden:

	1.	2.		1.	2.		1.	2.
Lithium	3,40	3,61	Phosphor	28,00	28,22	Wasser	28,63	27,62.

Hier ist Li:P = 1:2 At., es ist also:



Berechnet:

Lithium	3,19	Phosphor	28,18	Wasser	28,67.
---------	------	----------	-------	--------	--------

Es ist immer mit den kleinen Krystallen des vorigen verwachsen und verliert bis 150° nichts am Gewicht.

Alle Versuche, ein dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron entsprechendes Dilithiumphosphat, HLi₂PO₄, zu erhalten, haben negative Resultate gegeben.¹⁾

Wohl aber existirt ein Doppelsalz von Di- und Tri-

¹⁾ Auch die Lösung von je 1 Mol. H₂LiPO₄ und HLiO liefert nur Li₃PO₄.

lithiumphosphat, wenn auch die Darstellung nicht immer glückt.

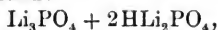
Bereits in meiner früheren Abhandlung beschrieb ich ein schwerlösliches Salz, welches aus einer Mischung von Chlorlithium und phosphorsaurem Ammoniak auf Zusatz von wenig Ammoniak niedergefallen war (Analyse 1).

Löst man kohlenaures Lithion in überschüssiger Essigsäure und fügt soviel Phosphorsäure hinzu, dass $\text{Li}:\text{P}=2:1$ At., so scheidet sich, wie schon gesagt, stets Li_3PO_4 ab, aber das Filtrat gibt bei weiterem Concentriren krystallinische Rinden eines Salzes, welches beim Glühen unter Wasserverlust zu einer undurchsichtigen Masse schmilzt und sich schon hierdurch vom Li_3PO_4 unterscheidet. (Analyse 2).

Im gleichen Fall habe ich einmal dasselbe Salz, nur mit grösserem Wassergehalt, sonst von gleichen Eigenschaften, erhalten. (Analyse 3).

	1.	2.	3.
Lithium	14,29	14,25	13,28
Phosphor	26,07	26,62	24,21
Wasser	9,68	8,13	15,71

Hier ist das Atomverhältniss des P und Li = $1:2\frac{1}{3}=3:7$. Diese Salze sind mithin:



und die Proben 1 und 2 enthalten ein Mol., 3 enthält zwei Mol. Krystallwasser:

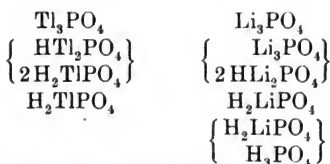
Berechnet für:

	1.	2.	3.
Lithium		13,84	13,17
Phosphor		26,27	25,00
Wasser		10,16	14,52

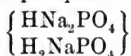
Salz 3 verlor das Krystallwasser bei 150° und war bei 230° wasserfrei, d. h. in ein Gemenge von Phosphat und Pyrophosphat verwandelt.

Es ist aber zu bemerken, dass die Bildung dieses Doppelsalzes immer eine zufällige ist, und dass die krystallinischen Absätze bei sonst gleichem Verfahren oft nichts weiter als Li_3PO_4 sind.

Fasst man die bis jetzt gewonnenen Resultate zusammen, so ergeben sich folgende Thallium- und Lithiumphosphate als nachgewiesen:



Nach neueren Mittheilungen¹⁾ ist es Filhol gelungen, auch das analoge Doppelphosphat:



darzustellen.

Von allen Phosphaten der Alkalien ist nur das saure H_2RPO_4 fest und krystallisirt bekannt, während HR_2PO_4 nur von Na und Am dargestellt ist. Von den Silbersalzen wissen wir, dass HA_2PO_4 durch Wasser in Ag_3PO_4 und freie Säure zersetzt wird.

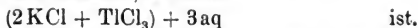
X. Ueber Kaliumdithalliumchlorid; von C. Rammelsberg.

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich zwei Doppelsalze des Dithalliumchlorids (Thalliumtrichlorids) mit Chlorkalium und Chlorammonium beschrieben²⁾, welche der Formel:



entsprechen und schöne viergliedrige Krystalle bilden.

Bei der Darstellung grösserer Mengen des Kalisalzes wurde ein zweites Salz erhalten, welches:



a) 2,74 wurden mit Ammoniak gefällt und aus dem Filtrat, 0,815 $\text{KCl} = \text{K } 0,42664$ erhalten, während das braune Oxyd 1,318 $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = \text{Ti } 1,067$ lieferte.

b) 2,434 gaben 0,893 $\text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K } 0,4003$ und 1,155 $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = \text{Ti } 0,935$.

c) 2,52 lieferten 3,6 $\text{AgCl} = \text{Cl } 0,89064$.

1) Filhol, Compt. rend. **94**, p. 649. 1881.

2) Rammelsberg, Pogg. Ann. **146**, p. 597. 1872.

	Gefunden			Berechnet
	a.	b.	c.	
Kalium	15,58	16,45		15,19
Thallium	38,94	38,41		39,73
Chlor	—	35,34		34,57
Wasser	—	—		10,51
				<u>100</u>

Ueber Schwefelsäure verlor das Salz 6,68 Proc., d. h. nahe zwei Molecüle Wasser = 7,0 Proc. Bei 200° betrug der Verlust 7,37 Proc. — Stark erhitzt, hinterliess es 81,85 Proc. geschmolzenen gelblichen Rückstandes, welcher aus Chlorkalium und Thalliumchlorürchlorid bestand.

Die farblosen, durchsichtigen und oft sehr grossen Krystalle gehören dem zwei- und eingliedrigen System an und sind Combinationen von:

$$p = a : b : \infty c, \quad q = b : c : \infty a,$$

$$o' = a' : b : c \text{ und } c = c : \infty a : \infty b,$$

für welche:

$$a : b : c = 0,705 : 1 : 0,9576, \quad 0 = 81^\circ 42' \quad \text{ist.}$$

Berechnet	Beobachtet
$o' : o' = 117^\circ 40'$	$117^\circ 35'$
$p : p = — —$	$*110 \quad 18$
$c = — —$	$*98 \quad 34$
$q : q = 93 \quad 4$	$— —$
$c = 136 \quad 32$	$— —$
$o' : c = — —$	$*116 \quad 3$
$p = 145 \quad 23$	$145 \quad 20$

Es sind gewöhnlich vielfach verwachsene, nach c tafelförmige Formen, an welchen die q sehr klein und überhaupt selten sind. Eine sehr schmale Abstumpfung der Kanten $o'p$ scheint dem dreifach schärferen hinteren Augitpaar $3o' = a' : b : 3c$ anzugehören, doch lieferten die Messungen nur approximative Werthe.

Diesem Salz war aber in dem ursprünglichen Präparat eine gewisse Menge des früher beschriebenen beigemengt, denn aus der Lösung schossen zuletzt die sehr kenntlichen viergliedrigen Krystalle an, welche drei Molecüle KCl enthalten; es waren nach der Endfläche c tafelförmige Combinationen von o , p und c , deren Identität durch Messung sich ergab.

XI. Ueber die Electricität der Flamme. Berichtigung von Julius Elster und Hans Geitel.

Bei Abfassung der in dem vorliegenden Bande dieser Annalen¹⁾ erschienenen Arbeit: „Ueber die Electricität der Flamme“ war uns von den denselben Gegenstand betreffenden Abhandlungen Hankel's nur die im Jahre 1850 in Pogg. Ann. veröffentlichte „Mittheilung“²⁾ einiger Versuche über die Electricität der Flamme und die hierdurch erzeugten electrischen Ströme“ bekannt. Da Hankel in dieser Abhandlung sich der Theorie Pouillet's zuneigt, dass nämlich die Quelle der Flammenelectricität in der Flamme selbst zu suchen sei, eine Auffassung, die den Ergebnissen unserer Untersuchung widerspricht, so konnten wir nicht umhin, am Schlusse unserer Abhandlung seine Ansicht als mit dem Experimente nicht im Einklange stehend zu bezeichnen.

In einer späteren Arbeit³⁾, „über das Verhalten der Wein-geistflamme in electrischer Beziehung“, die uns zu unserem Bedauern erst jetzt bekannt wurde, weist nun Hankel selbst die Unhaltbarkeit der Pouillet'schen Ansicht nach und kommt zu dem Schlusse, dass „alle an den in und über der Flamme befindlichen Metallen beobachteten Electricitäten nichts weiter sind, als die an den Endpunkten oder Polen eines galvanischen Elementes, das aus den gewählten Metallen als festen und dem Alkohol nebst den erhitzten Gasen der Flamme als flüssigen Leitern besteht, auftretenden Spannungen.“

Wir erklären deshalb, dass die Auffassung Hankel's, wie sie in der oben citirten, 1859 erschienenen Abhandlung niedergelegt ist, durch unsere Versuche weitere und wesentlich neue Bestätigungen erhalten hat, indem wir die Möglichkeit nachgewiesen haben, galvanische Elemente allein aus erhitzten Gasen und Metallen, ohne Anwendung von Flammen, zusammen zu setzen.

Wolfenbüttel, den 26. Juni 1882.

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **16.** p. 193. 1882.

2) Hankel, Pogg. Ann. **81.** p. 212. 1850.

3) Hankel, Abh. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. **7.** p. 1—80. Ein Auszug daraus in den Ber. d. Ges. für 1859 p. 30 und in Pogg. Ann. **108.** p. 146. 1859.

Berichtigungen.

Bd. XIV. (Oppenheim) p. 705 Z. 9 v. o. lies „ V Potential der Gravitation“ statt „ v ...“

p. 705 Z. 20 v. o. lies $T = \int d\tau \frac{\mu}{2} (.)$ statt $T = \int d\tau \frac{\lambda}{2} (.)$

p. 706 (letzte Zeile in der Anmerkung)

lies $\frac{\partial \xi}{\partial z} = \pm \frac{\gamma}{k} \cdot \xi$ statt $\frac{\partial \xi}{\partial z} = \pm \frac{\gamma}{\mu} \xi$

p. 707 Z. 6 v. o. lies $\pm \frac{\alpha}{k} \xi = \frac{\partial \xi}{\partial x}$ statt $\pm \frac{\alpha}{\mu} \xi = \frac{\partial \xi}{\partial x}$.

Bd. XV. (Cheesman) p. 218 Z. 4 v. o. lies „Halbmesser“ statt „Durchmesser“.

p. 219 Z. 11 v. o. lies „62,7“ statt „627“.

p. 219 Z. 7 v. u. lies „Halbmesser“ statt „Durchmesser“.

Bd. XV. (Lommel) p. 389 letzte Zeile muss stehen:

$$A = C \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n \lambda^2} \text{ statt } A = C \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n \lambda}.$$

Bd. XVI. (Ketteler) p. 87, Z. 13 v. u. lies „derartige“ statt „diese“.

p. 88, Z. 15 v. o. Am Schluss derselben schalte ein: „4) und dieselben in die Gleichungen der Körperkräfte einzuschieben“. Dazu die Anmerkung: „4) Nach dem theilweisen Vorgang von C. Neumann und Airy (Pogg. Ann. 70. p 280).“

p. 111. Statt der durch ein Versehen incorrect gewordenen Gleichungen (40) und (41) muss es heissen:

$$\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_o = - \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \frac{\mathfrak{D}_\psi}{\mathfrak{D}_x}, \quad \left(\frac{A'_2}{A'_1}\right)_o = - \left(\frac{A'_1}{A'_2}\right)_e \frac{\mathfrak{D}_x}{\mathfrak{D}_\psi}.$$

Oder unter Zuziehung des Quotienten der Gleichungen (35) einfacher und interessanter:

$$\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_o = - \left(\frac{A'_1}{A'_2}\right)_e, \quad \left(\frac{A'_2}{A'_1}\right)_o = - \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_e.$$

Ihre Deutung ist natürlich der im Text gegebenen analog.

Bd. XVI. (Elster u. Geitel) p. 217 Z. 14 v. o. lies „Saum“ der Flamme statt „Raum“ der Flamme.

Bd. XVI. (Pulfrich) p. 346 Z. 2 v. u. lies Gehalt „an“ Farbstoff statt „von“.

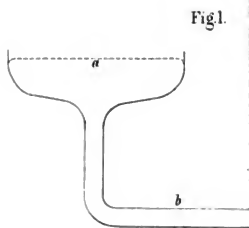


Fig. 1.

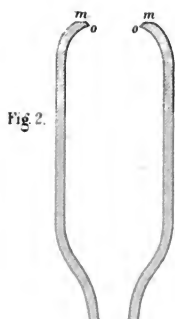


Fig. 2.

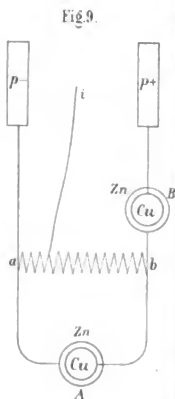


Fig. 9.

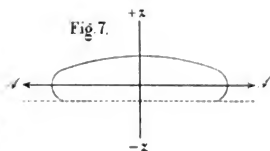


Fig. 7.

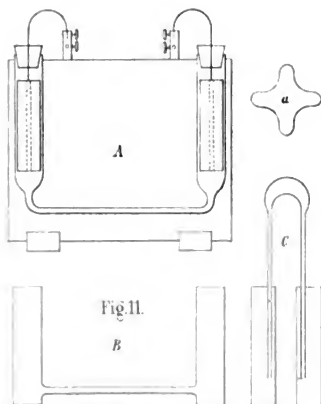


Fig. 11.

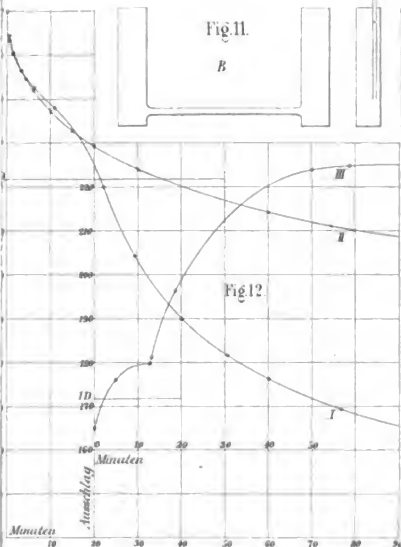


Fig. 12.

Fig. 1.

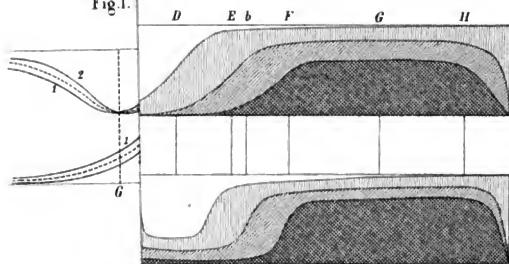


Fig. 2.

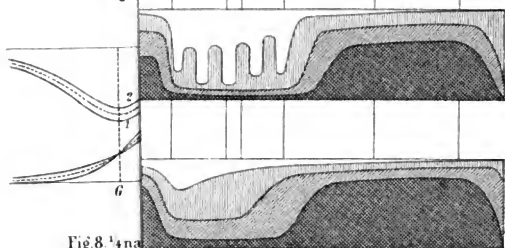


Fig. 8. 1/4 nat

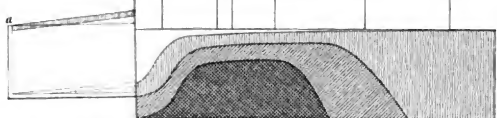
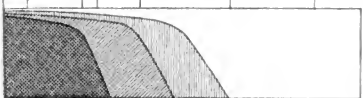
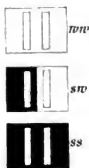


Fig. 10. 1/8 nat Gr



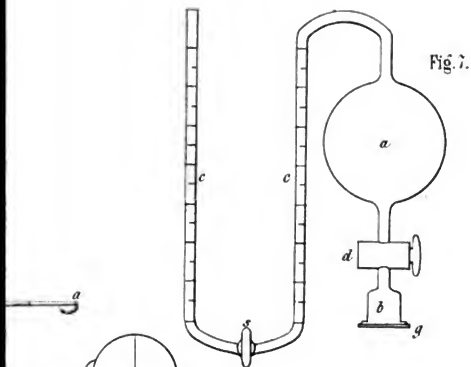


Fig. 7.

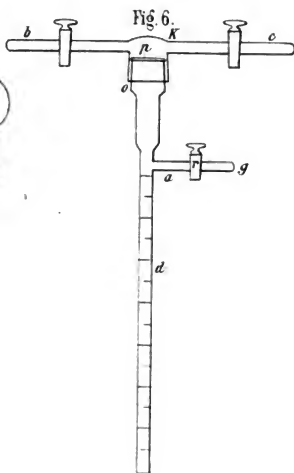
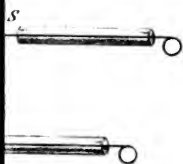
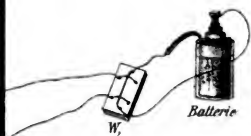
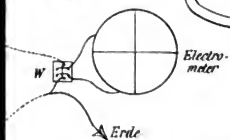


Fig. 6.

Fig 6

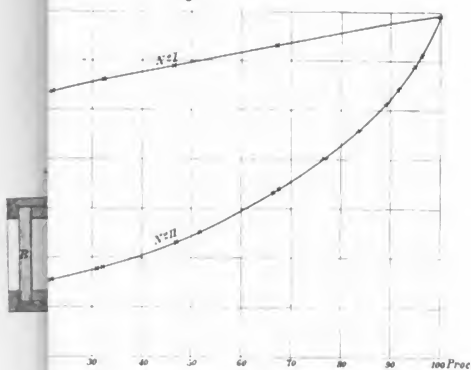


Fig. 7.

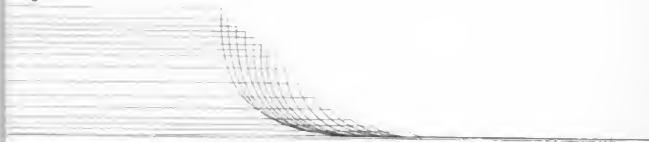


Fig 8.

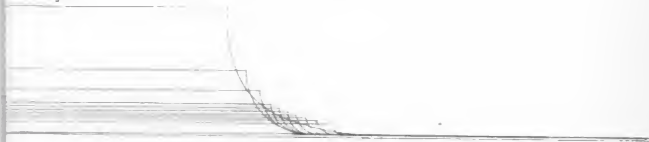
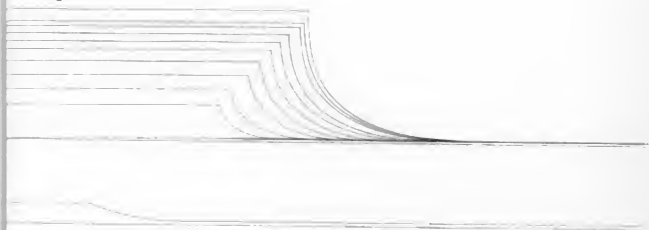


Fig. 9



UNIVERSITY OF MICHIGAN



3 9015 01140 6611



